

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Dennis Müller
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 2015

Theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie
in homo- und hetero-oligonuklearen 3d-4f-Verbindungen

Gutachter: Prof. Dr. Peter Comba
Prof. Dr. Andreas Dreuw

Teile der vorliegenden Arbeit sind bereits in den folgenden Artikeln publiziert:

P. Comba, M. Großhauser, R. Klingeler, C. Koo, Y. Lan, D. Müller, J. Park, A. Powell, M. J. Riley, H. Wadepohl. *Inorg. Chem.*, submitted, **2015**.

M. Bender, P. Comba, S. Demeshko, M. Großhauser, D. Müller, H. Wadepohl. Theoretically Predicted and Experimentally Observed Relaxation Pathways of two Heterodinuclear 3d-4f Complexes. *Z. anorg. allg. Chem.*, 641, 12-13, 2291, **2015**.

P. Comba, M. Enders, M. Großhauser, M. Hiller, D. Müller, G. Rajaraman, H. Wadepohl. *in preparation*, **2015**.

*“Progress is made by trial and failure;
the failures are generally a hundred times
more numerous than the successes;
yet they are usually left unchronicled.”*

- Sir William Ramsay

Inhaltsverzeichnis

Abstract	1
Kurzfassung	3
1. Einleitung	5
2. Magnetismus	9
2.1. Historischer Abriss der magnetischen Anisotropie	9
2.2. Blocken der Magnetisierung	10
2.3. Ursache magnetischer Anisotropie	12
2.4. Theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie	14
2.4.1. Vom allgemeinen Hamiltonian zu Modellhamiltonians	14
2.4.2. Spin-Hamiltonians	16
2.4.3. Spin-Bahn-Kopplung	19
2.4.4. Wechselwirkungen zwischen magnetischen Elektronen	23
2.4.4.1. Heisenberg-Austausch	23
2.4.4.2. Nullfeldaufspaltung	24
2.5. Mehrkernige Systeme	27
2.5.1. <i>Multi</i> -Spin-Hamiltonian im Grenzfall starker Austauschwechselwirkung	28
2.5.2. <i>Giant</i> -Spin-Hamiltonian	29

2.5.3.	Der Grenzfall schwachen isotropen Austausches	29
2.5.4.	Dipolare Wechselwirkung magnetischer Momente	30
2.5.5.	Das Lines-Modell	32
2.6.	Lanthanide	34
2.7.	cgs- und SI-Einheitensystem	39
3.	Quantenchemische Methoden	41
3.1.	Hartree-Fock	41
3.2.	Post-HF	43
3.2.1.	CASSCF	48
3.3.	Relativistik	50
3.4.	Allgemeine Methodologie	52
4.	Dinukleare Verbindungen	57
4.1.	4f-4f-Verbindungen	57
4.1.1.	$[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$	61
4.1.2.	$[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$	67
4.1.3.	Schlussbetrachtung	76
4.2.	3d-4f-Verbindungen	78
4.2.1.	$[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$	79
4.2.2.	$[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$	87
4.2.3.	Schlussbetrachtung	94
5.	Trinukleare Verbindung	97
5.1.	$[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$	98
5.1.1.	Lokale elektronische und magnetische Eigenschaften	100
5.1.2.	Wechselwirkung der magnetischen Zentren	105
5.1.3.	Paramagnetische NMR-Experimente	106

5.1.4. Schlussbetrachtung	107
6. Schlussfolgerungen und Ausblick	109
A. Addenda	115
A.1. POLY_ANISO Skripte	115
A.2. 4f-4f-Verbindungen	118
A.2.1. $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$	118
A.2.2. $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$	119
A.3. 3d-4f-Verbindungen	120
A.3.1. $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$	121
A.3.2. $[\text{Co}(\text{Lu}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$	122
A.3.2.1. Cobalt(II)-Grundzustände	122
A.3.2.2. ${}^6\text{H}_{15/2}$ -Grundzustand	123
A.4. $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$	124
B. Literaturverzeichnis	125
Danksagung	137

Abkürzungsverzeichnis

ac	Wechselstrom
AMFI	<i>atomic mean-field integrals</i>
ANO-RCC	<i>atomic natural orbitals relativistically core-correlated</i>
AO	Atomorbital
BS-DFT	<i>broken-symmetry</i> DFT
CASPT2	<i>complete active space perturbation theory of 2nd order</i>
CASSCF	<i>complete active space SCF</i>
CD	zirkularer Dichroismus (<i>circular dichroism</i>)
CI	<i>configuration interaction</i>
CoDy	[Co(Dy(piv) ₂ (OH ₂))H ₂ L ^{cy}] ₄ ClO ₄
CSF	<i>configuration state function</i>
dc	Gleichstrom
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DKH	Douglas-Kroll-Hess
ESO	erweiterte Stevens-Operatoren
ESR	Elektronenspinresonanz
FCI	<i>full configuration interaction</i>
HBpmb	2,6-Bis[(bis(2-pyridylmethyl)amino)methyl]-4-methylphenol
HDVV	Heisenberg-Dirac-Van Vleck
HF	Hartree-Fock
KD	Kramers-Dublett
LFT	Ligandenfeldtheorie

MO	Molekülorbital
NiDy	$[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$
NMR	Kernspinresonanz (<i>nuclear magnetic resonance</i>)
Pc	Phthalocyaninat
QTM	Quantentunneln der Magnetisierung
RASSI	<i>restricted active space state interaction</i>
SCF	<i>self-consistent field</i>
SMM	Einzelmolekülmagnet (<i>single molecule magnet</i>)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (<i>spin-orbit coupling</i>)
SSC	Spin-Spin-Kopplung (<i>spin-spin-coupling</i>)
ZFS	Nullfeldaufspaltung (<i>zero-field splitting</i>)

Abstract

The aim of the present thesis is to gain a thorough understanding of the cause of different magnetic anisotropies in oligonuclear lanthanide and mixed lanthanide-transition metal complexes. This requires a rigorous analysis of the ground-state multiplet of each magnetic center. In detailed theoretical studies a two-step *ab initio* approach is validated against experimentally well-characterised compounds.

Since the calculation of one magnetic center is already quite demanding, a fragmentalised approach is applied to the oligonuclear complexes. Each of the local magnetic centers is described by a CASSCF wavefunction, which in turn is used to construct a state interaction matrix that yields the spin-orbit coupled states. The effective Hamiltonian theory is utilised to determine the parameters for the electron-Zeeman interaction g and zero field splitting D . The magnetic interaction of the particular fragments is introduced by the Lines model, which also allows a comparison with experimental magnetic SQUID data. The in-depth theoretical characterisation of the electronic ground-state results in magneto-structural correlations, which are an important tool for the assessment of possible ligand systems. The maximisation of magnetic anisotropy of the single metal centers and the collinear orientation of their respective magnetic moments are of great significance for single-molecule magnetism.

The first part of this thesis deals with homodinuclear gadolinium(III)- and dysprosium(III)-complexes. The X-ray crystal structure shows an asymmetric coordination of the metal centers, which leads to the non-collinearity of the main magnetic axes of the dysprosium(III)-ions. This non-collinearity of local magnetic moments yields an easy-plane type magnetism, that is known for fast relaxation of magnetisation.

In addition to the exhaustive magnetic data, a detailed ligand field analysis based on MCD-spectra is available. This allows for a direct comparison of the ground-state multiplet and its effective g tensor components with the presented *ab initio* methodology.

The gadolinium(III) compound exhibits a resonance in high-field EPR measurements,

which provides the electron-Zeeman g parameter and the axial zero field splitting parameter D . An excellent agreement was found for the given experimental data.

The second part focuses on heterodinuclear transition metal-lanthanide complexes. For the nickel(II)-dysprosium(III) compound a single-molecule magnet behaviour is observed, while the cobalt(II)-dysprosium(III) analogue shows no signs of magnetisation blocking. The cause of this is unravelled by the rigorous theoretical treatment. The combination of an anisotropic dysprosium(III) with an isotropic nickel(II) and the collinearity of their magnetic axes leads to a synergistic effect along the easy magnetic axis of the system. The non-negligible ground-state magnetic moment of cobalt(II) is near perpendicular to the one of its neighboring dysprosium(III). In addition the two respective dysprosium(III) centers are subject to different coordination spheres, because of varying coordination of co-ligands. The dysprosium(III) ion in the NiDy complex is exposed to a strong donor along the easy axis of the system, which proves to be highly beneficial.

The third and last part is about a trinuclear nickel(II)-dysprosium(III)-nickel(II) compound. The preorganised structure and the steric hindrance of the ligand deny an asymmetric coordination of possible co-ligands. However the promising structure shows no signs of magnetisation blocking. This is a direct consequence of the weak ligand field at the dysprosium(III)-site, which leads to a low axiality and fast relaxation of magnetisation. The theoretical results are in excellent agreement with paramagnetic NMR measurements that were used to determine the axial zero field splitting parameter D .

Kurzfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist ein weitreichendes Verständnis der Ursachen unterschiedlicher magnetischer Anisotropie in oligonuklearen Lanthanid- und Lanthanid-Übergangsmetall-Verbindungen zu erlangen. Hierzu ist eine exakte Beschreibung des Grundzustand-Multipletts der magnetischen Zentren nötig. In detaillierten theoretischen Studien wird ein mehrstufiger *ab initio* Ansatz gegen experimentell gut charakterisierte Verbindungen validiert.

Die Berechnung der einzelnen magnetischen Zentren der oligonuklearen Verbindungen erfolgt in einem fragmentierten Ansatz. Jedes der lokalen Zentren wird durch eine CASSCF-Wellenfunktion beschrieben, die als Basis einer *state interaction* Matrix dient, welche die Spin-Bahn-gekoppelten Multipletts liefert. Im Rahmen der effektiven Hamiltonian Theorie werden magnetische Kenndaten, wie g - und D -Tensoren, jedes Metallions bestimmt. Die Wechselwirkung der einzelnen Fragmente wird durch das Lines-Modell erfasst. Die Simulation der magnetischen SQUID-Daten lässt einen direkten Vergleich mit experimentellen Messungen zu.

Im Zuge der gründlichen theoretischen Charakterisierung des elektronischen Grundzustandes können magnetostrukturelle Korrelationen erhalten werden, die bei der Evaluierung von Ligandensystemen von großem Nutzen sind. Die Maximierung der Anisotropie einzelner Metallzentren und die kollineare Orientierung ihrer magnetischen Vorzugsrichtungen ist für die Anwendung in Einzelmolekülmagneten von großer Bedeutung.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit homodinuklearen Gadolinium(III)- und Dysprosium(III)-Verbindungen. Die vorliegenden Röntgenkristallstrukturen weisen asymmetrische Koordinationsgeometrien auf, die im Falle des anisotropen Dysprosium(III)-Ions zu einer Komplanarität der Orientierungen der magnetischen Momente führt.

Für das Dysprosium(III)-Derivat stehen zusätzlich zu den magnetischen SQUID-Daten eine Ligandenfeldbetrachtung der MCD-Spektren zur Verfügung. Letztere kann zu einem direkten Vergleich mit den *ab initio* Resultaten über den Grundzustands- J -Term verwendet werden. Die effektiven Parameter der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung g und der

axialen Nullfeldauspaltung D konnten für den Gadolinium(III)-Komplex in guter Übereinstimmung mit Hochfeld-ESR-Messungen erhalten werden.

Der zweite Teil behandelt heterodinukleare Übergangsmetall-Lanthanid-Verbindungen. Die Nickel(II)-Dysprosium(III)-Verbindung zeigt die Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten, während bei dem Cobalt(II)-Dysprosium(III)-Analogon kein derartiges Verhalten zu beobachten ist. Die Ursachen hierfür sind durch die umfassende theoretische Beschreibung deutlich geworden. Die Kombination des anisotropen Dysprosium(III)-Ions mit dem isotropen Nickel(II)-Ion führte bei einer Kollinearität der lokalen magnetischen Achsen zu einem verstärkenden Effekt entlang der totalen Orientierung der Magnetisierung.

Das nicht zu vernachlässigende magnetische Moment des Grundzustandes des Cobalt(II)-Zentrums besitzt eine nahezu senkrechte Orientierung zu dem des Dysprosium(III)-Ions. Aufgrund dieser Komplanarität ist keine Erhaltung der Magnetisierung möglich, da die effektive Barriere nur entlang einer axialen Komponente wirkt.

Der dritte und letzte Teil betrachtet eine trinukleare Verbindung mit zwei Nickel(II)-Zentren und einem Dysprosium(III)-Zentrum. Die präorganisierte Struktur und der sterische Anspruch des Liganden verhindern eine asymmetrische Koordination möglicher Kolidanden. Die hochsymmetrische Struktur zeigte dennoch keine Magnetisierung. Es konnte dargelegt werden, dass die unzulänglichen Eigenschaften des Dysprosium(III)-Ions eine direkte Folge der geringen Axialität des Ligandenfeldes, aufgrund einer geringen Koordinationszahl von sechs, sind. Aus paramagnetischen NMR-Experimenten konnte der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter D erhalten und in guter Übereinstimmung theoretisch reproduziert werden.

1. Einleitung

Die Entwicklung des molekularen Magnetismus beginnt erst vor etwa 20 Jahren. Zu Beginn der 1990er wurde der erste Übergangsmetallkomplex charakterisiert, der seine Magnetisierung für nennenswerte Zeitspannen erhalten konnte. ^[1–4] Zugegebenermaßen verhielt er sich nur bei Temperaturen von flüssigem Helium wie ein Permanentmagnet, dennoch war die Euphorie groß. Der berühmte $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex wurde zum Vorläufer eines neuen Forschungsfeldes und angedachten technischen Anwendungen dieser neuen Gruppe von Verbindungen schienen keine Grenzen gesetzt. Die massiven Magnete, wie Neodym-Eisen-Bor, sollten durch ihre molekularen Analoge ersetzt werden können, was die Speicherdichten in bisher unvorstellbare Größenordnungen treiben würde. Völlig neue Anwendungsgebiete, wie beispielsweise in Quantencomputern oder als *Spintronics* erblickten das Licht der Welt. ^[5–7]

Die niedrigen Temperaturen bei denen Einzelmolekülmagnete (*single-molecule magnets* SMM) ihre besonderen Eigenschaften offenbaren, verhindern bis heute die Realisierung der technischen Anwendung. Um eine Steigerung der Sperrtemperatur (*blocking temperature*) T_B zu erreichen, unterhalb derer eine Hysterese der Magnetisierung beobachtet werden kann, muss die Anisotropiebarriere U_{eff} erhöht werden. Die Anisotropiebarriere stellt die Hürde bei der Relaxation der Magnetisierung dar. Je höher diese ist, umso höher ist die Temperatur bei der sich ein Einzelmolekülmagnet wie ein klassischer Permanentmagnet verhält. Bisher ist es schwierig die Sperrtemperaturen unterschiedlicher SMMs zu vergleichen, da die Messungen bei verschiedenen Feldern durchgeführt werden und sich keine einheitlichen Konventionen bezüglich der Relaxationszeit durchgesetzt haben. Gatteschi, Villain und Sessoli setzen sich für eine Definition von T_B bei einer Relaxationszeit von $\tau = 100$ s ein. ^[8] Die Relaxationszeit der Magnetisierung ergibt sich im Rahmen der Néel-Relaxationstheorie und ist durch die Arrhenius-Néel-Gleichung gegeben (Gl. 1.1). ^[9] Zu beachten ist, dass es sich in Gleichung 1.1 bei U um die thermische Barriere handelt die zur Umkehr der Magnetisierung nötig ist. Die tatsächliche effektive Barriere U_{eff} ist geringer, da U durch Tunneleffekte reduziert wird.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{k_B \cdot T}\right) \quad (1.1)$$

Dennoch lässt sich mit der Arrhenius-Néel-Gleichung ein Eindruck gewinnen, welche Anisotropiebarrieren benötigt werden um die Magnetisierung bei höheren Temperaturen zu blockieren (Abb. 1.1).

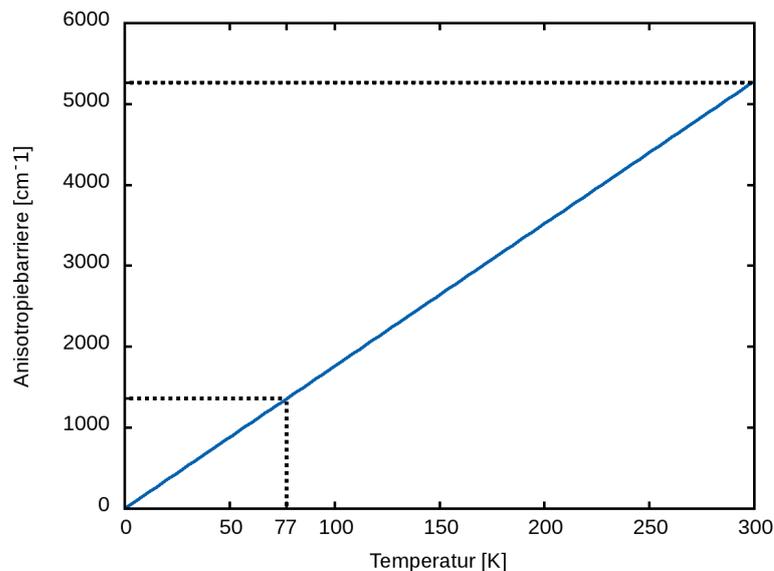


Abb. 1.1.: Auftragung der thermischen Anisotropiebarriere für einen Einzelmolekülmagneten mit einer Relaxationszeit von $\tau = 100$ s. Die Auftragung wurde mittels der Arrhenius-Néel-Gleichung $U = k_B \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$ erstellt, wobei $k_B = 0.6950356(12) \text{ cm}^{-1}\text{K}$ und $\tau_0 = 10^{-9} \text{ s}$ ist. Die gestrichelten Linien markieren die benötigte Anisotropiebarriere für den Siedepunkt von Stickstoff und bei Raumtemperatur.

Die höchste Anisotropiebarriere für Übergangsmetallkomplexe weisen derzeit zweifachkoordinierte lineare Fe^{II}-Verbindungen mit 181 cm^{-1} auf. ^[10] Für heterodinukleare 3d-4f-Verbindungen liegt der derzeitige Rekord bei 319 cm^{-1} für einen Fe^{II}-Dy^{III}-Fe^{II}-Komplex. ^[11] In der Klasse mononuklearer Lanthanidverbindungen hat ein heteroleptischer [Tb^{III}(Pc)-(Pc')]-Komplex, mit einem octa(*tert*-butylphenoxy)-substituierten Phthalocyaninat-Ring (Pc') und einem unsubstituierten Phthalocyaninat (Pc), mit 652 cm^{-1} die höchste verzeichnete Anisotropiebarriere aller Verbindungsklassen. ^[12]

Das Feld des molekularen Magnetismus nahm mit Übergangsmetallkomplexen seinen Anfang und diese sollten die ersten zehn Jahre den Schwerpunkt der Forschung setzen. Ein im Vergleich zur Arrhenius-Néel-Beziehung simplerer Zusammenhang zur Beschrei-

bung der Relaxationsbarriere berücksichtigt nur den Betrag des axialen Nullfeldaufspaltungsparameters D und den Gesamtspin S des Grundzustandes. Gleichung 1.2 gilt für ganzzahlige und Gleichung 1.3 für halbzahlige Spins.

$$U_{eff} = |D| S^2 \quad (1.2)$$

$$U_{eff} = |D| \left(S^2 - \frac{1}{4} \right) \quad (1.3)$$

Allein diese beiden Formeln bestimmten für einige Zeit die Anstrengungen bezüglich der Maximierung der Barriere. Da der Gesamtspin quadratisch in U_{eff} eingeht, wurde die Spinmaximierung des Grundzustandes betrieben. Diese fand ihren Höhepunkt 2006 als Powell *et al.* einen Mn_{19} -Cluster mit $S = 83/2$ präsentierten.^[13] Da jedoch die effektive Barriere gerade einmal 4 cm^{-1} betrug, half dieses Schlüsselerlebnis bei der Erkenntnis, dass Spinmaximierung nicht der korrekte Pfad zu besseren Einzelmolekülmagneten sein kann. Etwa zehn Jahre nach ihrer Veröffentlichung bekam eine Publikation von Neese und Solomon große Aufmerksamkeit. Beide hatten bereits 1998 darauf hingewiesen, dass der Nullfeldaufspaltungsparameter D in erster Näherung proportional zu $1/S^2$ ist.^[14]

Die derzeitigen Strömungen des molekularen Magnetismus konzentrieren sich auf die Maximierung der Anisotropie eines Metallions und die parallele Orientierung der Vorzugsrichtungen der Magnetisierung mehrerer solcher Ionen. Die zunehmende Popularität von Lanthaniden bezieht sich auf die erstgenannte Eigenschaft, da die Anisotropie ihres Grundzustandes ihresgleichen im gesamten Periodensystem sucht.^[15] Die Verwendung von Lanthaniden sieht sich jedoch anderen Schwierigkeiten gegenüber, die im Zuge dieser Arbeit genauer untersucht werden sollen. Die Erhaltung der Magnetisierung in einzelnen Lanthanidionen und die günstige Orientierung mehrerer Zentren, setzt eine außerordentlich sensible Modifikation der Geometrie voraus. Die Feinabstimmung des Ligandenfeldes stellt die Hürde des Einzelmolekülmagnetismus, selbst in Lanthaniden, dar. Dieser Punkt findet besondere Betonung, da für Lanthanide oft die Ansicht vorherrscht, dass einzig die Orientierung der Vorzugsrichtung der Magnetisierung die Güte des Magneten bedingt und die lokale Symmetrie eine untergeordnete Rolle spielt. Die vorliegende Arbeit soll die Erkenntnis bestätigen, dass ohne ein geeignetes Ligandenfeld am Lanthanidion in oligonuklearen Verbindungen keine Erhaltung der Magnetisierung möglich ist.

2. Magnetismus

2.1. Historischer Abriss der magnetischen Anisotropie

Magnetische Anisotropie ist die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften einer Verbindung von der Richtung eines externen magnetischen Feldes. Diese Aussage trifft auf jegliche Arten klassischer Permanentmagneten und neuartigen molekularen Magneten zu. Bei traditionellen Magneten, die zumeist ausschließlich aus Metallen (Fe, Co, Ni, Nd) bestehen, erfolgt die Magnetisierung innerhalb der Weißschen Bezirke.^[16] In diesen Domänen richten sich die magnetischen Momente der einzelnen Metallzentren, aufgrund der räumlichen Nähe zueinander, parallel aus. Die resultierende ferromagnetische Kopplung, die bis zu einer gewissen Temperatur permanent erhalten bleibt, bildet die Basis der Vielzahl bekannter Magnete, die uns im täglichen Leben begleiten. Die Grundlage molekularer Magnete bildet die Bevorzugung unterschiedlicher Projektionen der Spinquantenzahl und ist somit mit dem geradezu makroskopischen Phänomen der Weißschen Bezirke nicht zu vergleichen. In anderen Worten erfolgt die Magnetisierung innerhalb eines metallischen Zentrums und nicht als Folge der Orientierung der magnetischen Momente vieler Metallzentren.

Der makroskopische Magnetismus und dessen Folgen sind der Menschheit seit tausenden von Jahren vertraut. Die Geschichte mikroskopischer magnetischer Anisotropie bei Metallkomplexen nimmt jedoch erst 1951 ihren Anfang, als Guha eine Suszeptibilitätskurve von Kupferacetat publizierte, die nicht mit einem mononuklearen Komplex vereinbar war.^[17] Basierend auf ihren ESR-Experimenten präsentierten Bleaney und Bowers ein Jahr später eine Theorie magnetisch gekoppelter Paare jener Kupferacetate, die bereits im darauffolgenden Jahr durch eine Kristallstruktur bestätigt wurde.^[18,19] Im Jahr 1961 wurden das erste Mal anisotrope Parameter für den Triplett-Zustand von Naphtalen anhand von ESR-Messungen bestimmt.^[20]

Das erste Beispiel eines SMM erschuf das Forschungsfeld um das sich diese Arbeit dreht. Der bekannte $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplex wurde bereits 1980 synthetisiert,^[1] jedoch erst in den Anfängen der 90er Jahre charakterisiert.^[2-4] Er besteht aus acht Mn^{III}

Zentren die antiferromagnetisch mit vier Mn^{IV} -Ionen gekoppelt sind, was einen Gesamtgrundzustandsspin von $S = 10$ ergibt. Das Besondere an diesem Komplex ist, dass zum ersten Mal beobachtet wurde, wie die Magnetisierung entlang beliebiger Achsen orientiert werden kann und selbst nach Abschalten des Magnetfeldes bei niedrigen Temperaturen noch für einen längeren Zeitraum erhalten bleibt. Dies war das erste Molekül, das sich bei niedrigen Temperaturen wie ein traditioneller Permanentmagnet verhält.

2.2. Blocken der Magnetisierung

In Abbildung 2.1 ist der schematische Ablauf der Magnetisierung eines Einzelmolekülmagneten dargestellt. Im gewählten Beispiel handelt es sich um eine Verbindung mit bistabilem Grundzustand, welcher eine Voraussetzung für Einzelmolekülmagnetismus ist. Die beiden Orientierungen $\pm n m_S$ gehören im Nullfeld zur selben Energie und definieren die zwei Vorzugsrichtungen der Magnetisierung (*easy axis magnetization*). Die Entartung der m_S -Zustände wird durch Anlegen eines externen magnetischen Feldes aufgehoben. Es erfolgt eine Stabilisierung der Zustände parallel zum angelegten Feld H_0 und eine Destabilisierung der antiparallelen. Als Folge dessen wechseln einige Elektronen, mit bisher antiparallem Spin zum angelegten Feld, unter Spinumkehr in die verfügbaren niedrigeren Energieniveaus. Abbildung 2.1 veranschaulicht diesen Vorgang schematisch durch Kugeln, welche jedoch nicht mit Elektronenübergängen zu verwechseln sind.

Nach erfolgter Magnetisierung der Probe wird das externe Feld entfernt und die Entartung der $\pm n m_S$ -Zustände rückerhalten. Gemäß den Gesetzen von Boltzmann wird die magnetisierte Probe ihren Gleichgewichtszustand anstreben und einige Elektronen unter Spinumkehr in den gleichstabilen m_S -Zustand zurückkehren. Diese Relaxation der Magnetisierung erfolgt entweder thermisch oder durch tunneln (QTM).^[3,4] Im Nullfeld und unter Vernachlässigung von Tunneleffekten entspricht die thermische Energie, die zur vollständigen Relaxation der Magnetisierung aufgewendet werden muss, der Potentialbarriere $U = S^2|D|$. Die tatsächliche Barriere U_{eff} ist jedoch, aufgrund von Tunneleffekten und Orbach-/Raman-Relaxation, geringer.^[21,22] Das Ziel bei Einzelmolekülmagneten ist die Relaxation der Magnetisierung so langsam wie möglich zu machen, beziehungsweise im Extremfall die gewünschte Magnetisierung dauerhaft zu erhalten.

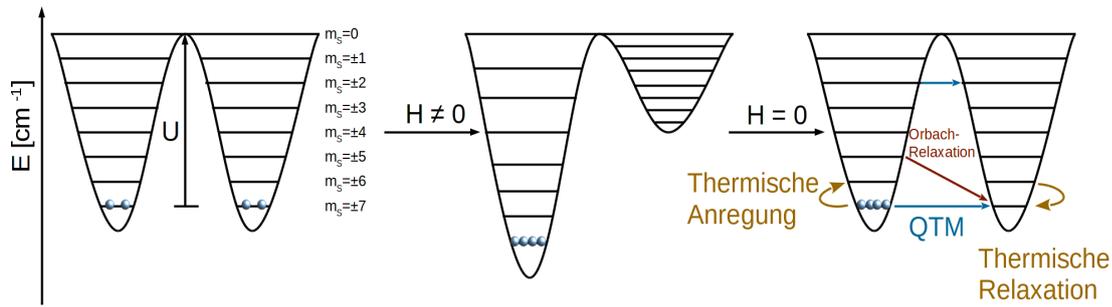


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der Magnetisierung eines Einzelmolekülmagneten und der möglichen Relaxationspfade der Magnetisierung.

Somit können die Voraussetzungen für einen guten Einzelmolekülmagneten auf drei wichtige Kernpunkte reduziert werden:

- Der höchste m_s -Wert, bzw. m_j , muss stabilisiert werden, da andernfalls eine Umkehr des Potentialtopfes resultiert. Bei Übergangsmetallen wäre dies durch einen positiven axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D zu erkennen.
- Bei Abwesenheit eines externen magnetischen Feldes H_0 , muss ein bistabiler Grundzustand vorliegen. Ionen mit ungerader Elektronenzahl erfüllen diese Voraussetzung, aufgrund des Kramers-Theorems, inherent. ^[23] Da Tunneleffekte jedoch ausschließlich innerhalb entarteter Zustände auftreten ist dies ein klarer Nachteil der Kramers-Ionen. Nahezu entartete bistabile Grundzustände, aufgrund entsprechender Ligandenfeldsymmetrie, inhibieren diese und zeigen gute Resultate. ^[24]
- Eine große Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und ersten angeregten Zustand erschwert die thermische Relaxation, da eine höhere Temperatur zur Anregung benötigt wird.

2.3. Ursache magnetischer Anisotropie

Bevor im folgenden Abschnitt die Ursache magnetischer Anisotropie betrachtet wird, soll der Zusammenhang zwischen einem magnetischen Moment und dem Drehimpuls prägnant umrissen werden.

Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines Teilchens ist proportional zu seinem Drehimpuls \vec{X} . Das Magneton μ eines Teilchens ergibt sich aus seiner Ladung q und Masse m in Einheiten von Vielfachen des Planck'schen Wirkungsquantums \hbar . Das Bohr'sche Magneton μ_B entspricht dem magnetischen Moment eines Elektrons mit der Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$ und wird als Grundeinheit für magnetische Momente verwendet. Für das Kernmagneton μ_N wird die Protonenmasse m_p , statt der Masse des Elektrons m_e verwendet. Um eine Verwechslungsgefahr zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und den Magnetonen μ zu vermindern, finden häufig auch die Symbole β_e statt μ_B und β_n statt μ_N Anwendung in der Literatur.

$$\mu_B = \frac{q_e \hbar}{2m_e} = 9.274009994(57) \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \quad (2.1)$$

$$\mu_N = \frac{q_p \hbar}{2m_p} = 5.050783699(31) \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1} \quad (2.2)$$

Das gyromagnetische Verhältnis stellt den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und dem Drehimpuls \vec{X} her.

$$\vec{\mu} = \pm \mu g \vec{X} \quad (2.3)$$

Bei g handelt es sich um einen dimensionslosen Korrekturfaktor, der oft als Zeeman-Koeffizient oder gyromagnetischer Faktor bezeichnet wird. Für das magnetische Moment eines Elektronenspins ist in diesem speziellen Zusammenhang für g_e der Name Landé g -Faktor üblich. Dieser bezieht sich auf den g -Wert des freien Elektrons, $g_e = 2.0023193043617(15)$. Je nach chemischer Umgebung eines ungepaarten Elektrons ergeben sich Verschiebungen von g_e . Wirken diese Verschiebungen entlang der drei Raumrichtungen in unterschiedlicher Stärke wird aus dem skalaren g -Wert ein Tensor (*vide infra*). Für g_n wird in guter Näherung ein isotroper Wert angenommen.

$$\vec{\mu}_e = -\mu_B g_e \vec{S} \quad (2.4)$$

$$\vec{\mu}_n = \mu_N g_n \vec{I} \quad (2.5)$$

$$\vec{\mu}_l = -\mu_B \vec{L} \quad (2.6)$$

$$\vec{\mu}_j = -\mu_B g_j \vec{J} \quad (2.7)$$

In der folgenden Argumentation ist es unabhängig, ob der Spin S oder Gesamtdrehimpuls J betrachtet wird, wobei der Gesamtdrehimpuls J die Summe aus Spin S und Bahndrehimpuls L ist. Sobald ein System einen Spin S oder Gesamtdrehimpuls J ungleich Null aufweist, besitzt es ein magnetisches Moment.

Die magnetische Anisotropie ist eine physikalische Eigenschaft die in vielfältigen experimentellen Methoden bestimmt werden kann. Sie ist in allen Systemen zu beobachten, welche die nötigen Voraussetzungen an Spin und Symmetrie erfüllen. Die Ursache für die Anisotropie des Spins ist in der Aufhebung der Entartung der Spin-Bahn-Komponente des Grundzustandes begründet.

Die Projektion entlang einer definierten Achse ergibt $2J+1$ entartete Zustände. Ein magnetisch isotroper Zustand ist die Linearkombination aller $2J+1$ Zustände. Durch ein magnetisches Feld wird, gemäß dem Zeeman-Effekt die Entartung dieser Zustände aufgehoben.^[25] Dies hat weitreichende Folgen, da die einzelnen Zeeman-Zustände eines elektronischen Gesamtzustandes nicht mehr beliebig durch Rotation ineinander überführt werden können, da sie nun Eigenfunktionen unterschiedlicher Eigenwerte sind. Die energetisch unterschiedlichen Zustände sind nicht mehr Teil einer einzigen Linearkombination des Gesamtzustandes und es resultiert eine magnetische Anisotropie, die abhängig von der Richtung des angelegten magnetischen Feldes ist. Somit ist einzig die Aufhebung der Entartung der $2J+1$ Zustände die Ursache magnetischer Anisotropie.

2.4. Theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie

Die theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie in Metallkomplexen hat eine lange Geschichte unterschiedlichster phänomenologischer Ansätze. Zumeist werden spezielle effektive Hamiltonians verwendet, um herauszufinden wie sich ein System in einem externen Magnetfeld verhält. Hierzu muss allen Effekten Rechnung getragen werden, die sich aus der Wechselwirkung der magnetischen Momente der Elektronen und Kerne mit dem externen Feld und untereinander ergeben. Dies geschieht über eine Vielzahl an Parametern, die gegebenenfalls mehrere physikalische Effekte vereinen, um die Komplexität der Operatoren und Eigenfunktionen in fassbare Bahnen zu lenken.

Die folgenden Unterkapitel geben einen Abriss über die effektive Hamiltonian-Theorie, sowie die Terme eines Spin-Hamiltonians. Der Wechselwirkung zwischen Elektronenspins wird durch die Nullfeldaufspaltung und dem Heisenberg-Austausch besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Die Spin-Bahn-Kopplung als Ursprung aller Anisotropie wird im Detail betrachtet.

2.4.1. Vom allgemeinen Hamiltonian zu Modellhamiltonians

Die Kombination einer Wellenfunktion, die ein System exakt beschreibt, in Verbindung mit einem vollständigen Hamiltonian liefert alle erdenklichen Informationen dieses Systems. Natürlich ist dies der Wunschtraum eines jeden Chemiker und Physikers. Die vollständige Formulierung eines Hamiltonians der sämtliche Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Kernen, deren Kinetik, sowie relativistische Effekte und externe elektrische und magnetische Felder berücksichtigt, ist aus vielerlei Gründen jedoch nicht angeraten. Das Niveau an Komplexität und die hinreichende Genauigkeit der nötigen Wellenfunktion übersteigen in den meisten Fällen nicht nur die mathematischen und computergestützten Ressourcen, die der Menschheit derzeit zur Verfügung stehen, sondern auch den Grad an Genauigkeit der zur Beantwortung simpler Fragestellungen notwendig ist. Die Simplifizierung des gegebenen Problems und die Reduktion auf elementare Eigenschaften dessen, bilden den Kernpunkt der effektiven Hamiltonian Theorie.

Zur Veranschaulichung wird der fiktive vollständige Hamiltonian \hat{H}_V mit seinen zugehörigen Eigenfunktionen ψ betrachtet. Die Wellenfunktion ψ , die das gewählte System exakt beschreibt, verfügt über einen Satz an Variablen x_N (beispielsweise Spin, Bahnmoment,

Ortsvariable, etc). Die zugehörigen Operatoren müssen zur kompletten Beschreibung in der Lage sein auf diesen Satz an Variablen zu wirken.

$$\hat{H}_V(x_1, \dots, x_N)\psi_I(x_1, \dots, x_N) = E_I\psi_I(x_1, \dots, x_N) \quad (2.8)$$

Die Lösung des gegebenen Problems für alle Variablen x_N führt zu unendlich vielen Eigenwerten E_I , die das vollständige Eigenwertspektrum des Systems erzeugen (Abb. 2.2 links).

Um die Komplexität zu reduzieren wird ein Modellhamiltonian verwendet, welcher nur auf jene Variablen wirkt die nötig sind, um einen Unterraum des vollständigen Eigenwertspektrums hinreichend genau zu beschreiben (Abb. 2.2 rechts). Dies reduziert die notwendigen Operatoren des Hamiltonian, sowie die Struktur der Wellenfunktion. Anschaulich bedeutet dies, dass beispielsweise kein relativistischer Operator nötig ist, wenn die Relativistik keinen nennenswerten Einfluss auf das betrachtete Problem hat. Demnach ist eine Beschreibung relativistischer Effekte in der Wellenfunktion ebenfalls überflüssig.

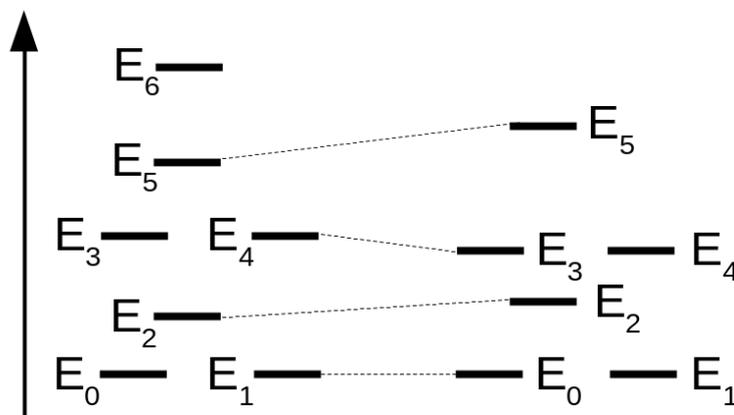


Abb. 2.2.: Auftragung des fiktiven Eigenwertspektrums eines vollständigen Hamiltonian (links) und einem effektiven Modellhamiltonian (rechts).

Eine Vielzahl chemischer Problemstellungen lassen sich bereits mit einer genauen Beschreibung des Grundzustandes und einigen weiteren angeregten Zuständen lösen. Dies gilt im Besonderen für die Interpretation spektroskopischer Experimente, weshalb die Spin-Hamiltonians sicherlich die populärste Gruppe effektiver Hamiltonians bilden. Im molekularen Magnetismus erfreut sich der Heisenberg-Dirac-Van Vleck-Hamiltonian einiger Beliebtheit. Weitere bekannte Beispiele umfassen den Hückel-Hamiltonian, der für

aromatische Systeme das angeregte π -System allein in der Basis der p-Atomorbitale beschreibt, und der Ligandenfeldhamiltonian, welcher in der Basis der d-Orbitale deren Aufspaltung und resultierende Effekte berücksichtigt.

Die Parametrisierung komplexer Sachverhalte stellt den großen Vorteil effektiver Hamiltonians dar. Um Einsicht in die fundamentalen physikalischen Effekte zu erlangen, muss die Relation der Parameter zu diesen gegeben sein. Eine Reduktion der Komplexität geht stets mit einem gewissen Grad an Informationsverlust einher, jedoch sollte der Anspruch über die bloße Nachbildung des Energiespektrums hinausgehen.

2.4.2. Spin-Hamiltonians

Die Popularität von Spin-Hamiltonians stieg mit der Notwendigkeit der Interpretation von Elektronen- und Kernspinresonanzspektroskopie (ESR, NMR). Die Begrifflichkeit des "Spin-Hamiltonians" wurde Anfang der 1950er Jahre von Abragam und Pryce in diesem Zusammenhang geprägt. [26-29]

Anschaulich am Beispiel der ESR-Spektroskopie bedeutet dies, dass die beobachteten Resonanzphänomene ausschließlich durch den Elektronenspin zu beschreiben sind. Hierzu werden einige effektive Wechselwirkungen berücksichtigt, welche die Gestalt des Spektrums bedingen.

Der Spin-Hamiltonian der 1951 von Abragam und Pryce zur Untersuchung der Hyperfeinkopplung bei Salzen der Eisengruppe vorgestellt wurde, wird gemeinhin als *guter* effektiver Hamiltonian bezeichnet (Gl. 2.9). [27] In diesem Zusammenhang bezeichnet die Güte die Tatsache, dass sich die verwendeten Parameter eindeutig auf physikalische Effekte beziehen. Die Terme des Spin-Hamiltonian werden diesem Anspruch gerecht, indem sie phsyikalische Effekte, wie beispielsweise die Zeeman-Wechselwirkungen, in simpleren Operatoren abbilden.

$$\hat{H}_S = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{es} + \hat{H}_{LF} \quad (2.10)$$

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_{SOC} + \hat{H}_{SS} + \hat{H}_{EZ} + \hat{H}_N + \hat{H}_{NZ} \quad (2.11)$$

Es gibt nicht den einen Spin-Hamiltonian. Vielmehr wird damit eine Gruppe an Hamiltonians bezeichnet, die ausschließlich Spin-Freiheitsgrade berücksichtigt. Diese vielfältigen Formulierungen existieren, da je nach Verbindung unterschiedliche Effekte eine

über- oder untergeordnete Rolle spielen. Dies eröffnet dem Anwender die Flexibilität nur jene Terme einzubeziehen, deren physikalische Effekte als hinreichend bedeutsam eingeschätzt werden. Aufwendigere Umformulierungen, die über die schlichte Vernachlässigung eines Termes hinausgeht, werden nötig, sobald die Periode der betrachteten Metallionen zunimmt. Für Übergangsmetalle ist die Annahme, dass das Ligandenfeldpotential (\hat{H}_{LF}) zwei Größenordnungen über der Spin-Bahn-Kopplung (\hat{H}_{SOC}) liegt allgemein gültig (Tab. 2.1). Dies rechtfertigt die Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung als Störung zweiter Ordnung auf das Ligandenfeld. Im Zuge dieser Argumentation haben Abgragam und Pryce \hat{H}_{LF} zusammen mit der Elektrostatik der Elektronen innerhalb eines Atoms oder Ions (\hat{H}_{es}) als Hamiltonian nullter Ordnung definiert. Bei der Betrachtung von Lanthaniden ist dieser Ansatz jedoch unzureichend, da \hat{H}_{SOC} in einem Bereich von $10^3 cm^{-1}$ und \hat{H}_{LF} bei $10^2 cm^{-1}$ liegen. Auf diese und weitere Besonderheiten die sich bei der Betrachtung von Lanthaniden ergeben, wird in folgenden Kapiteln genauer eingegangen. Im Zuge didaktischer Klarheit beschränken sich die Beispiele auf einen mononuklearen 3d-Übergangsmetallkomplex. Die Bedeutung und der physikalische Ursprung der Parameter bleibt erhalten.

Im folgenden werden die gebräuchlichsten Terme eines Spin-Hamiltonians vorgestellt (Tab. 2.1).

Tab. 2.1.: Energiebeiträge der allgemeineren Formulierung des Spin-Hamiltonian von Abgragam und Pryce für Salze der Eisengruppe.^[27] Gegeben sind grobe Richtwerte für Übergangsmetallverbindungen. Für Lanthanide kehrt sich die Reihenfolge von Spin-Bahn-Kopplung und Ligandenfeldpotential um.

Operatordeskriptor	Art der Wechselwirkung	Energiebeitrag [cm^{-1}]
\hat{H}_{es}	interelektronische Abstoßung	10^5
\hat{H}_{LF}	Ligandenfeld	10^4
\hat{H}_{SOC}	Spin-Bahn-Kopplung	10^2
\hat{H}_{SS}	Spin-Spin-Kopplung	1
\hat{H}_{EZ}	Elektron-Zeeman	1
\hat{H}_N	Hyperfein und Kernquadrupol	10^{-2}
\hat{H}_{NZ}	Kern-Zeeman	10^{-3}

Die Zeeman-Wechselwirkungen charakterisieren die Wechselwirkung der Spin- und Bahndrehimpulsmomente der Elektronen und Kerne mit dem externen magnetischen Feld. Der 3x3 \mathbf{g} -Tensor ist in der Regel symmetrisch, daher wurde in Gleichung 2.12 bereits die diagonalisierte Auftragung gewählt. Die Diagonalwerte sind die Summe des Landé g -Faktors und der durch die Umgebung bedingte Verschiebung entlang der betrachteten Achse ($g_{xx} = g_e + \Delta g$).

$$\hat{H}_{EZ} = \mu_B \mathbf{H}_0^T \mathbf{g}_e \hat{\mathbf{S}} = \mu_B (H_x H_y H_z) \begin{bmatrix} g_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & g_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

$$\hat{H}_{NZ} = -\mu_N \mathbf{H}_0^T g_N \hat{\mathbf{I}} \quad (2.13)$$

Gemäß Konvention wird die Quantisierungsachse in z -Richtung gewählt, wodurch die relativen Eigenwerte des Elektron-Zeeman-Hamiltonian \hat{H}_{EZ} erhalten werden.

$$E_{m_s} = \mu_B \mathbf{g}_e m_s H_0 \quad (2.14)$$

Die Energie des magnetischen Dipolmomentes eines Elektrons ist damit direkt abhängig von seiner Orientierung bezüglich dem externen magnetischen Feld H_0 . Für ein einzelnes ungepaartes Elektron kann die magnetische Spinquantenzahl zwei Werte annehmen, die entsprechend parallel oder antiparallel zum angelegten Feld orientiert sind, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Unter Anwendung von Gleichung 2.14 resultiert die Energiedifferenz der beiden Spin-Niveaus zu $\Delta E = E_{+\frac{1}{2}} - E_{-\frac{1}{2}} = \mu_B \mathbf{g}_e H_0$.

Die Feinstruktur eines ESR-Spektrums wird durch Spin-Spin-Wechselwirkungen bedingt. Diese sind klassisch mit Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu vergleichen und werden isotrop durch den Heisenberg-Austausch und anisotrop durch die Nullfeldaufspaltung beschrieben. Diese Effekte werden gemeinsam mit der Spin-Bahn-Kopplung in einem separaten Kapitel im Detail betrachtet, da das besondere Augenmerk dieser Arbeit in der Betrachtung der Effekte magnetischer Elektronen mit einem externen Feld und untereinander liegt.

Die weiteren Terme berücksichtigen die Wechselwirkungen der magnetischen Momente der Elektronen mit ihren oder benachbarten Atomkernen (\hat{H}_N, \hat{H}_{NZ}). Sie bedingen die Hyperfein- und Superhyperfeinstruktur eines Spektrums.

2.4.3. Spin-Bahn-Kopplung

Die anschauliche Erklärung der Spin-Bahn-Kopplung (SOC) ist schnell geleistet, die eigentliche Implementierung jedoch in vielen theoretischen Modellen sehr unterschiedlich und von ebenso variabler Komplexität. Die SOC beschreibt die Kopplung des magnetischen Momentes des Elektronenspins zum magnetischen Moment des Bahndrehimpulses des selben und anderer Elektronen. Um die zugrundeliegenden physikalischen Effekte zu verstehen, wird an dieser Stelle auf die Breit-Pauli-Formulierung des Spin-Bahn-Hamiltonian vorausgegriffen, um abschließend unterschiedliche Herangehensweisen zur Lösung der Terme genauer zu untersuchen (Gl. 2.15).

$$\hat{H}_{SOC}^{BP} = U(i) + G(i, j) \quad (2.15)$$

$$U(i) = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \sum_A \frac{Z_A(\mathbf{r}_{Ai} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_i}{r_{Ai}^3} \quad (2.16)$$

$$G(i, j) = G_{SSO}(i, j) + G_{SOO}(i, j) \quad (2.17)$$

$$= -\frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{j, j \neq i} \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_i}{r_{ij}^3} + \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \sum_{j, j \neq i} \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{s}_j}{r_{ij}^3} \quad (2.18)$$

Der Spin-Bahn-Term des Breit-Pauli-Hamiltonian besteht aus zwei Teilen. Der physikalische Ursprung des Einelektronenoperators $U(i)$ liegt in der Tatsache, dass sich das Elektron im elektrostatischen Feld des Kernes bewegt. Hierdurch wird, wie bei jeder bewegten Ladung ein Magnetfeld erzeugt. Mit diesem induzierten Feld wechselwirkt das magnetische Spinmoment des Elektrons. Der Zweielektronenanteil $G(i, j)$ kann wiederum in *spin-same-orbit*- (SSO) und *spin-other-orbit*-Beiträge (SOO) unterschieden werden. In Analogie zum Ursprung des Einelektronentermes $U(i)$ wechselwirkt bei SSO das magnetische Spinmoment eines Elektrons i mit dem induzierten magnetischen Feld des Elektrons i , welches durch die Bewegung im elektrischen Feld eines weiteren Elektrons j erzeugt wird. Der SOO-Beitrag beruht auf der Wechselwirkung zwischen dem Spinmoment des einen Elektrons mit dem Bahnmoment des anderen.

Da $U(i)$ die Kernladungszahl Z_A enthält, ist der direkte Zusammenhang von zunehmenden Spin-Bahn-Effekten bei steigender Kernladung gegeben. Bei schweren Elementen ist er somit der dominierende Beitrag zur SOC. Eine schlichte Vernachlässigung der Zweielektronenanteile würde zu einer Überschätzung der SOC führen, da sie den Einelektronenterm reduzieren. Meist entwickeln sich die Zweielektronenterme parallel zum Einelektronenanteil, weshalb eine Vielzahl der Näherungen sie nicht explizit formulieren.

Sie werden abgeschätzt sobald der Einelektronenanteil bestimmt ist. Dies erlaubt es die Spin-Bahn-Kopplung mit einem effektiven Einelektronenoperator näherungsweise zu beschreiben.

Im folgenden werden die diversen üblichen Modelle zur Beschreibung der SOC umrissen.

Hess *et al.* präsentierten eine Molekularfeld-Theorie (*mean-field approximation*) um den vollständigen Breit-Pauli-Hamiltonian anzunähern.^[30] Die Anleihen bei der Hartree-Fock-Theorie sind offensichtlich, da sie einen effektiven Einelektronenoperator nutzen um alle mehrzentrigen Zweielektronenintegrale vernachlässigen zu können. Die Beiträge der Zweielektronenterme zu den Spin-Bahn Matrixelementen werden über die Valenzschale gemittelt. Dies bedeutet anschaulich, dass die Bewegung eines jeden Valenzelektrons im mittleren Feld der besetzten Orbitale ermittelt wird. Dieser Spin-Bahn Molekularfeld (SOMF) Ansatz ist in der Lage nahezu alle Spin-Bahn-Effekte quantitativ abzubilden.^[31] Das Konzept ihrer Theorie wurde im atomaren Molekularfeld-Integral (*atomic mean-field integral* (AMFI)) Ansatz fortgeführt,^[32] welcher in der vorliegenden Arbeit mittels der Software-Suite MOLCAS angewendet wurde.^[33–35] Der AMFI-Ansatz von Schimmelpfennig *et al.* vernachlässigt auch die mehrzentrigen Einelektronenintegrale und nutzt die mittlere Besetzung der Valenzorbitale. Die so erhaltenen Spin-Bahn-Integrale können weiterführend in zwei-Komponenten Hamiltonians, wie der Douglas-Kroll-Hess-Formulierung oder der *zeroth order regular approximation* (ZORA) verwendet werden (detaillierte Behandlung der Relativistik in Kap. 3.3). Ein verwandter Molekularfeld Ansatz wurde von Berning *et al.* präsentiert, der ebenfalls einen effektiven Einelektronen-Fock-Operator nutzt um die wichtigsten Zweielektronenbeiträge abzubilden.^[36]

Eine weniger aufwendige Alternative zur Annäherung der Zweielektronen-Spin-Bahn Integrale bieten effektive Kernpotentiale (*effective core potentials* (ECP)). Pseudopotentiale erfreuen sich einiger Popularität, da die benötigten technischen Ressourcen drastisch reduziert werden und selbst skalar-relativistische Effekte inkooperiert werden können. Koseki *et al.* argumentierten auf Basis der weitverbreiteten Näherung, dass die Zweielektronenterme eine Abschirmung der Kernladung und somit eine Reduktion der Einelektronenterme bewirken, als sie ihren effektiven Einelektronenoperator zur Beschreibung der SO-Effekte vorstellten (Gl. 2.19).^[37–39] Sie publizierten reduzierte effektive Kernladungen Z_{eff}^A für viele Atome die mit einem ECP-Ansatz kombiniert werden können. Ein guter Vergleich zwischen Kosekis Methodik und drei nicht-ECP Methoden ist in [40] zu

finden. Die Methode ist in der Lage die SOC-bedingte Aufspaltung des Grundzustandes von Atomen mit einem relativen Fehler von 30% nachzubilden.

$$\hat{H}_{SO} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A \frac{Z_{eff}^A}{r_{ij}^3} \hat{L}_{iA} \hat{S}_i \quad (2.19)$$

Zuletzt soll der ‘atomare’ SOC-Operator Erwähnung finden (Gl. 2.20). Dieser Operator kann im Zuge der Russel-Saunders Kopplung abgeleitet werden. ^[41] Dies offenbart bereits einige seiner Unzulänglichkeiten. Da $\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i$ und $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$ kann er nur innerhalb eines atomaren Termes angewendet werden. Ein Mischen von Termen unterschiedlicher Multiplizität oder Gesamtbahndrehimpulses ist nicht möglich. Somit kann der SOO-Beitrag nicht berücksichtigt werden. Hierdurch sind die erhaltenen Resultate systematisch zu groß, da wie bereits erwähnt die Zweielektronenterme $G(i, j)$ die Einelektronenbeiträge $U(i)$ reduzieren. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ wird meist aus Atomspektren abgeleitet und gegebenenfalls empirisch herunterskaliert, um der Überschätzung entgegenzuwirken. Blume und Watson haben bereits 1963 in einer Reihe von Veröffentlichungen die Wichtigkeit des SOO-Beitrag und die Überschätzung der SOC um 20-25% mit dieser Methodik dokumentiert. ^[42]

$$\hat{H}_{ls} = \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} \quad (2.20)$$

Nachdem die Ursache der Spin-Bahn-Kopplung und eine Auswahl technischer Realisierungen dargelegt sind, werden im Weiteren die Folgen der Spin-Bahn-Kopplung erläutert.

Bei Anlegen eines magnetischen Feldes resultiert eine Energieaufspaltung der Spinzustände. Diese Aufspaltung ist, aufgrund der SOC, eine anisotrope Eigenschaft. Das bedeutet, sie ist abhängig von der Orientierung des angelegten Feldes. Erfährt das System ein Magnetfeld mit gleicher Stärke in einem anderen Winkel, so resultiert eine andere Aufspaltung der betrachteten Spinniveaus, da zwar der Elektronenspin isotrop ist, nicht jedoch die magnetischen Momente der Spin-Bahn-gekoppelten Zustände.

Allein die Spin-Bahn-Kopplung verursacht diese magnetische Anisotropie, die sich in Gegenwart eines magnetischen Feldes äußert. Dies kann im Besonderen mit zwei Observablen verknüpft werden, die im Spin-Hamiltonian durch die Operatoren der Nullfeldaufspaltung und der Elektron-Zeeman-Wechselwirkung beschrieben werden.

Die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung wird anisotrop, wodurch der Zeeman-Koeffizient g nicht mehr durch eine skalare Größe ausgedrückt werden kann, sondern eine tensorielle Beschreibung nötig wird (Gl. 2.12). Die Nullfeldaufspaltung wird in Kapitel 2.4.4.2 detailliert behandelt.

Generell ist es sinnvoll ein betrachtetes System in eine der beiden Kategorien, starker oder schwacher Spin-Bahn-Kopplung, einzuteilen, da dies direkten Einfluss auf die Gestalt des Spin-Hamiltonians hat.

Schwache SOC ist, bis auf einige Ausnahmen, bei Übergangsmetallkomplexen zu beobachten. Die Größenordnung liegt bei einigen hundert Wellenzahlen. Da die Ligandenfeldaufspaltung etwa zwei Größenordnungen höher liegt, ist der erste angeregte Zustand energetisch stark angehoben in Relation zum Grundzustandsterm. Dies bedeutet, dass der Gesamtspin S des Systems eine gute Quantenzahl ist und mit dem Spin des Grundzustandstermes übereinstimmt.

Starke SOC-Effekte können für alle Lanthanide (außer Gd^{3+}) und einige Übergangsmetalle in speziellen Ligandenfeldern (Co^{2+} , Fe^{2+}) beobachtet werden. Die direkte Folge ist eine geringere Energieaufspaltung der Zustände. Dies bedeutet die angeregten Zustände sind energetisch so nah am Grundzustand, dass der Grundzustandsspin nicht als gute Quantenzahl betrachtet werden kann. Die Operatoren der Nullfeldaufspaltung und Elektron-Zeeman-Wechselwirkung können nicht auf den Grundzustandsspin wirken, sondern erfordern eine Formulierung in einem beliebigen Pseudospin, der dem System gerecht wird. ^[43,44] Dieser Pseudospin ist unabhängig vom tatsächlichen physikalischen Spin des System und nur durch die Anzahl an Zuständen bestimmt, die zur Beschreibung herangezogen werden. Dieser Modellansatz ist vergleichbar mit der effektiven Hamiltonian-Theorie. Die Komplexität der Operatoren nimmt durch eine steigende Anzahl unabhängiger Parameter drastisch zu (siehe auch Kap. 2.5.3). ^[45,46]

2.4.4. Wechselwirkungen zwischen magnetischen Elektronen

In den folgenden Kapiteln wird die Wechselwirkung magnetischer Elektronen beschrieben. Der Heisenberg-Austausch charakterisiert die isotrope Wechselwirkung mehrerer Metallzentren. Die Nullfeldaufspaltung ist die Ursache der anisotropen Wechselwirkung, sowohl innerhalb eines Metallions, als auch zwischen mehreren magnetischen Zentren.

2.4.4.1. Heisenberg-Austausch

Der Heisenberg-Austausch beschreibt die isotrope Wechselwirkung magnetischer Elektronen in einer dinuklearen Verbindung. Die Voraussetzung ist eine schwache Überlappung der magnetischen Orbitale, sodass die Spins der einzelnen Zentren miteinander gekoppelt werden können. 1932 formulierte Van Vleck den Heisenberg-Dirac-Van-Vleck (HDVV) Hamiltonian für zwei Spins S_A und S_B der Elektronen A und B die über einen effektiven Operator J_{AB} in Zusammenhang gesetzt werden (Gl. 2.22).^[47] Diese Kopplungskonstante J_{AB} beschreibt den relativen Energieunterschied zwischen Singulett- und Triplett-Zustand (Gl. 2.21). Für das Austauschintegral J_{AB} finden sich vielfältige Definitionen in der Literatur. Sie unterscheiden sich im Vorzeichen und dem Faktor 2.

$$J_{AB} = -\Delta E(T, S) \quad (2.21)$$

$$\hat{H}_{HDVV} = -J_{AB} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (2.22)$$

Generell werden zwei Arten des isotropen Austausches unterschieden. Für antiferromagnetische Wechselwirkungen nimmt J negative Werte an und isotroper Austausch in einem System mit $J > 0$ wird als ferromagnetisch bezeichnet. Die Voraussetzung für eine antiferromagnetische Wechselwirkung ist eine Überlappung der magnetischen Orbitale der Zentren, die zu einem Singulett-Grundzustand führt. Im Falle ferromagnetischen Austausches sind die magnetischen Orbitale diametral entgegengesetzt, wodurch eine Überlappung unmöglich wird und der Triplett-Zustand als Grundzustand identifiziert werden kann.^[48] Dies ergibt sich durch die Natur der Elektronen als Fermionen, die eine Beschreibung durch eine antisymmetrische Wellenfunktion bedingt. Um dies zu erreichen müssen entweder die Spins, wie im Falle des Singulett-Zustandes, oder die Orbitale (Triplett-Zustand) antisymmetrisch sein.

Der Heisenberg-Austausch kann auf die Wechselwirkung von mehr als zwei Zentren erweitert werden. Hierbei wird der Austauschterm als Summe mehrerer benachbarter Wechselwirkungen realisiert (Gl. 2.23).

$$\hat{H}_{HDVV} = - \sum_{A<B} J_{AB} \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B \quad (2.23)$$

2.4.4.2. Nullfeldaufspaltung

Bereits 1965 hat McWeeny die Spin-Bahn- und Spin-Spin-Kopplung als Hauptursachen der Nullfeldaufspaltung identifiziert.^[49] Durch die Dominanz der beiden Kopplungen werden die Beiträge von relativistischen Effekten meist vernachlässigt.^[50] Tatsächlich wird bereits bei Übergangsmetallen ausschließlich die Spin-Bahn-Kopplung zur Beschreibung der Nullfeldaufspaltung einbezogen.

Dies bedeutet, die Ursache der Nullfeldaufspaltung ist die Kopplung magnetischer Momente von mehreren ungepaarten Elektronen innerhalb eines Metallions ($S \geq 1$). Diese koppeln so stark miteinander, dass sie im Gegensatz zum Heisenberg-Austausch, durch einen Gesamtspin beschrieben werden können. Es resultiert eine Aufspaltung der Projektionen eines Spinzustandes. Wenn der nicht-entartete Grundzustand einen hinreichend großen energetischen Abstand zum ersten angeregten Zustand hat, kann die Aufspaltung der Niveaus mit unterschiedlicher magnetischer Spinquantenzahl m_S parametrisiert werden (Gl. 2.24).

Zu bedenken ist, dass der Nullfeldaufspaltungshamiltonian nie *a priori* vom exakten elektronischen Hamiltonian hergeleitet wurde. Dennoch sind er und die folgenden Parametrisierungen gemeinhin akzeptiert.^[43]

Die $2S+1$ entarteten Spinzustände werden für ganzzahlige Spins vollständig und bei ungerader Elektronenzahl, aufgrund des Kramers-Theorems, in Dublett-Zustände aufgespalten.^[23]

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{\mathbf{S}}^T \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} = (\hat{S}_x \hat{S}_y \hat{S}_z) \begin{bmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \hat{S}_x \\ \hat{S}_y \\ \hat{S}_z \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

$$= \hat{S}_x \mathbf{D}_{xy} \hat{S}_y + \hat{S}_y \mathbf{D}_{yz} \hat{S}_z + \hat{S}_z \mathbf{D}_{zx} \hat{S}_x \quad (2.25)$$

Die Spin-Operatoren \hat{S} wirken auf die Spinwellenfunktionen des Grundzustandterms. Für einen Gesamtspin von eins oder anderthalb beschreibt der obige Hamiltonian vollständig alle Eigenschaften der Nullfeldaufspaltung. ^[43,44]

Für den Extremfall der oktaedrischen Punktgruppe reduziert sich der ZFS-Tensor zweiter Ordnung \mathbf{D} zu einem Parameter, da alle Diagonalelemente den selben Wert annehmen und alle Nichtdiagonalelemente verschwinden. Dies hat die direkte Folge, dass die Spin-komponenten des nicht entarteten Grundzustandterms oktaedrischer Symmetrie entartet sind. Unabhängig von der Mathematik kann dieses Problem verbildlicht werden, indem man sich vorstellt, dass in der Punktgruppe O_h keine eindeutige Vorzugsrichtung einer Achse gegenüber den restlichen beiden definiert werden kann.

Am anderen Ende des Symmetriespektrums, in einer C_1 -Symmetrie, wird das Koordinatensystem so definiert, dass ein diagonalisierter \mathbf{D} -Tensor resultiert. Bei einer 3x3-Matrix hat dies sechs unabhängige Parameter zur Folge. Desweiteren wird das Koordinatensystem so gewählt, dass ein axialer Nullfeldaufspaltungsparameter D erhalten wird, dessen Betrag mindestens drei mal größer ist als der des rhombischen Nullfeldaufspaltungsparameters E . Hierbei ist D nicht mit dem \mathbf{D} -Tensor zu verwechseln. Der axiale Nullfeldaufspaltungsparameter D errechnet sich aus den Diagonalelementen des \mathbf{D} -Tensors (Gl. 2.26).

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy}) \quad (2.26)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.27)$$

$$|D| > 3E \quad (2.28)$$

Aus Gleichung 2.27 wird deutlich, dass eine eindeutige Definition der magnetischen Achsen X_m und Y_m nur möglich ist, wenn der rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter E ungleich Null ist.

Für einen Gesamtspin $S \leq \frac{3}{2}$ beschreiben die Parameter D und E vollständig alle Eigenschaften der Nullfeldaufspaltung.

Ab einem Gesamtspin von $S \geq 2$ müssen Terme höherer Ordnung im ZFS-Hamiltonian (Gl. 2.24) berücksichtigt werden. Die Abbildung des ZFS-Hamiltonians auf lediglich zwei Parameter ist demnach ungenügend. Eine Parametrisierung ist dennoch durch die Stevens-Operatoren möglich (Gl. 2.29).^[51]

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{n,k} B_k^n \hat{O}_k^n \quad (2.29)$$

\hat{O}_k^n sind die Stevens-Operatoren und B_k^n bilden die zugehörigen Nullfeldaufspaltungsparameter. Ein Vorteil der Stevens-Parametrisierung ist, dass bei axialer Symmetrie der Verbindung und Beachtung der Vorzugsachse bei der Parametrisierung direkte Rückschlüsse auf die Symmetrie der Anisotropie möglich sind. Der Index k deklariert den Rang des verwendeten Tensors, welcher maximal $2S$ betragen kann. Für Übergangsmetalle (ÜGM) oder Kramers-Ionen kann k nur geradzahlige Werte annehmen, da die Inversionssymmetrie des magnetischen Zentrums bei ÜGM, beziehungsweise die Entartung der Kramers-Dubletts, berücksichtigt werden muss. Es herrscht Ungewissheit über den physikalischen Ursprung von Werten $k \geq 4$. Einige Theorien ordnen diese *spin-mixing*-Effekten zu.^[52-54] Unter *spin-mixing* wird die Spin-Bahn-Kopplung der Projektionen von unterschiedlichen Spin-Bahn gekoppelten Zuständen verstanden. Der hochgestellte Index n verweist auf die Komponente des Tensors und kann Werte von Null bis k annehmen. In einer weniger mathematischen Betrachtung erlaubt dies den Zugang zu wertvollen Informationen. Werte für $n = 0$ sind mit axialer, $n = 2$ mit rhombischer und $n = 4$ mit tetragonaler Anisotropie assoziiert. Hier findet sich auch ein Zusammenhang mit den zuvor vorgestellten Parametern D und E (Gl. 2.30 & 2.31).

Die Stevens-Operatoren und -Parameter waren ursprünglich nur für $n \geq 0$ definiert. Rudowicz stellte 1985 den erweiterten Operatorsatz für negative und ungerade n vor, der vorrangig zur Beschreibung des Ligandenfeldhamiltonians verwendet wird (*extended Stevens Operators*, ESO).^[55-58]

$$D = 3B_2^0 \quad (2.30)$$

$$E = B_2^2 \quad (2.31)$$

2.5. Mehrkernige Systeme

Zur Beschreibung mehrkerniger Systeme werden meist zwei unterschiedliche Modell-Hamiltonians herangezogen. Der *Multi*- und *Giant*-Spin-Hamiltonian unterscheiden sich in ihrer Sichtweise auf ein Komplexsystem. Der *Multi*-Spin-Hamiltonian betrachtet die lokalen magnetischen Zentren und deren Wechselwirkung. Der *Giant*-Spin-Hamiltonian beschränkt sich auf die Nullfeldaufspaltung des Grundzustandes des gesamten Systems. Hierbei werden die bevorzugten Anwendungsfälle beider Modellhamiltonians bereits deutlich. Der *Multi*-Spin-Hamiltonian wird für di- und trinukleare Systeme bevorzugt, während der *Giant*-Spin-Hamiltonian für Systeme verwendet wird die vier und mehr magnetische Zentren aufweisen.

Desweiteren muss bei der Anwendung der Fall einer starken oder schwachen isotropen Austauschwechselwirkung unterschieden werden. Generell werden drei vorherrschende Arten des Austausches differenziert: stark, schwach und der Bereich dazwischen (*strong/weak/intermediate exchange limit*). Welchem Bereich ein System zugeordnet wird, hängt von der relativen Größe der isotropen Austauschkopplung J (Gl. 2.22) und dem axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D ab (Gl. 2.26). Für starken Austausch gilt $|J| \gg |D|$, für schwachen entsprechend $|J| \ll |D|$ und letztlich $|J| \sim |D|$.

Spin-Spin- und Spin-Bahn-Kopplung sind auch die Ursache der anisotropen Wechselwirkung zwischen magnetischen Zentren in oligonuklearen Verbindungen. Die Spin-Spin-Kopplung ist als Wechselwirkung der magnetischen Elektronen der einzelnen Zentren zu veranschaulichen. Hierbei kann die Wechselwirkung direkt durch räumliche Nähe erfolgen oder indirekt durch Spin-Delokalisierung über einen geeigneten Brückenliganden.^[59] Dies setzt selbstverständlich eine mögliche Überlappung magnetischer Orbitale voraus, welche bei Übergangsmetallen oft gegeben ist. Die kontrahierte 4f-Valenzelektronenschale der Lanthanide verhindert jedoch einen signifikanten Beitrag.

2.5.1. *Multi-Spin-Hamiltonian* im Grenzfall starker Austauschwechselwirkung

Da der *Multi-Spin-Hamiltonian* im Gegensatz zum *Giant-Spin-Hamiltonian* die lokalen magnetischen Zentren einer Verbindung berücksichtigt, finden sich im folgenden Beispiel für eine dinukleare Verbindung mit je einem magnetischen Elektron pro Zentrum, die bereits bekannten Terme zu isotroper und symmetrischer anisotroper Wechselwirkung wieder (Gl. 2.32).

$$\hat{H} = -J_{AB} \hat{S}_A \hat{S}_B + \hat{S}_A \mathbf{D}_{AB} \hat{S}_B + \mathbf{d} \cdot \hat{S}_A \times \hat{S}_B \quad (2.32)$$

Der neue dritte Term beschreibt die asymmetrische anisotrope Wechselwirkung zwischen den Zentren die 1958 von Dzyaloshinskii vorgestellt und 1960 von Moriya verfeinert wurde. ^[60,61] Der Dzyaloshinskii-Moriya Pseudovektor \mathbf{d} bezieht sich auf den antisymmetrischen Anteil des vollständigen Anisotropietensors zweiter Ordnung.

Besitzt ein Zentrum mehr als ein ungepaartes Elektron, werden systematisch die Terme für die lokale Anisotropie dem Hamiltonian hinzugefügt (Gl. 2.33). Es soll noch einmal hervorgehoben werden, dass der Term $\hat{S}_A \mathbf{D}_{AB} \hat{S}_B$ den symmetrischen Anteil der Anisotropie beschreibt, welcher sich aus der Wechselwirkung magnetischer Elektronen zwischen zwei Zentren ergibt. $\hat{S}_A \mathbf{D}_A \hat{S}_A$ bezieht sich auf die Anisotropie die durch mehrere magnetische Elektronen eines Zentrums erzeugt wird. Die Gültigkeit dieser Formulierung des *Multi-Spin-Hamiltonians* wird gemeinhin bis vier ungepaarte Elektronen pro Zentrum akzeptiert. ^[48,62,63]

$$\hat{H} = -J_{AB} \hat{S}_A \hat{S}_B + \hat{S}_A \mathbf{D}_{AB} \hat{S}_B + d \cdot \hat{S}_A \times \hat{S}_B + \hat{S}_A \mathbf{D}_A \hat{S}_A + \hat{S}_B \mathbf{D}_B \hat{S}_B \quad (2.33)$$

Die anisotropen Operatoren wirken ausschließlich auf die $|S, m_S\rangle$ Komponenten eines Spinzustandes. Dies hat zur Folge, dass die Wechselwirkung zwischen Spin-Bahn gekoppelten Zuständen unterschiedlichen Spins vernachlässigt wird. Für den Fall starken Austausches (*strong exchange limit*) wird angenommen, dass die isotropen Wechselwirkungen sehr viel stärker sind als die anisotropen. Die anisotropen Effekte werden als Störung der isotropen verstanden und somit gerechtfertigt, dass sie nur die $|S, m_S\rangle$ Zustände eines Spins aufspalten und mischen.

Dies hat den Vorteil, dass neun Parameter genügen um ein System jedweden Spins zu beschreiben: Einer für den isotropen (J), fünf für symmetrisch anisotropen (\mathbf{D}) und drei für den antisymmetrisch anisotropen (\mathbf{d}) Austausch.

2.5.2. Giant-Spin-Hamiltonian

Der Ansatz des *Giant-Spin-Hamiltonian* berücksichtigt den Gesamtspin des Grundzustandes des betrachteten Systems. Seine Verwendung bietet sich bei *Clustern* an, sobald eine Betrachtung lokaler magnetischer Zentren zu aufwendig werden würde. Somit sind jedoch auch keine Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen den Zentren möglich.

$$\hat{H} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + \sum_{n,k \geq 4} B_k^n \cdot \hat{O}_k^n \quad (2.34)$$

Die ersten beiden Terme sind die bekannten axialen und rhombischen Parameter (Gl. 2.26 & 2.27). Durch den Zusammenhang mit den Stevens-Parametern aus den Gleichungen 2.30 & 2.31 wird die Summe im dritten Term erst mit $k \geq 4$ begonnen, um einen doppelten Beitrag zu vermeiden.

Die Rechtfertigung des *Giant-Spin-Hamiltonian* ist in der Annahme begründet, dass der erste angeregte Spinzustand energetisch hinreichend angeregt ist. Somit können *spin-mixing*-Effekte vernachlässigt werden. Dies steht jedoch in direktem Widerspruch zur physikalischen Rechtfertigung der B_k^n Parameter für $k \geq 4$ (siehe Gleichung 2.29 inklusive folgendem Abschnitt).^[64]

2.5.3. Der Grenzfall schwachen isotropen Austausches

Der Fall schwach isotroper Austauschwechselwirkung kennzeichnet sich durch die Zunahme von Spin-Bahn-Effekten an den Metallionen. Der steigende Beitrag anisotroper Wechselwirkungen erreicht die selbe Größenordnung, wie er für isotrope zu finden ist. Dieser Umstand wurde bereits am Ende von Kapitel 2.4.3 angesprochen. Der Verlust des Grundzustandspins als gute Quantenzahl stellt die theoretische Beschreibung vor einige Herausforderungen. Der erforderliche Pseudospin bedingt eine große Anzahl unabhängiger Parameter, um den Austausch zwischen den Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen unterschiedlicher Multiplizität zu erfassen. Eine zusätzliche Ebene der Komplexität wird offenbar, sobald die Wechselwirkung mehrerer Metallzentren mit starken SOC-Effekten untersucht werden soll. Dies kann schnell zu mehreren Dutzend unabhängigen Parametern führen, während im Gegensatz hierzu im Grenzfall starker isotroper Wechselwirkung neun Parameter genügen um Systeme jedweden Spins zu beschreiben.

Die exakte Herleitung der veränderten Terme übersteigt den Umfang dieser Arbeit, daher

sei an dieser Stelle auf die Literatur von Chibotaru *et al.* verwiesen [45, 46].

Der magnetische Momentoperator $\hat{\mu}$, der die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung definiert, und der Nullfeldaufspaltungshamiltonian \hat{H}_{ZFS} werden durch die Stevens-Operatoren \hat{O}_n^m ausgedrückt. Der maximale Rang eines Tensors n hängt hierbei vom betrachteten Pseudospin ab. Je größer dieser wird, umso mehr Parameter b_{nm}^α und c_{nm}^α für die Zeeman-Wechselwirkung (Gl. 2.36), beziehungsweise e_{nm} und f_{nm} für \hat{H}_{ZFS} (Gl. 2.38), werden benötigt. Falls es sich um einen Komplex höherer Symmetrie handelt, heben sich einige dieser Terme auf. Für den C_1 -Fall steigt die Anzahl jedoch rapide an. Dies verdeutlicht das Beispiel des Zeeman-Hamiltonians für $S = 3/2$. Der erste Rang des magnetischen Momentoperators $\hat{\mu}^1$ besteht aus sechs Parametern und der dritte $\hat{\mu}^3$ bereits aus 21. Bei kubischer Symmetrie reduzieren sich die Parameter von $\hat{\mu}^1$ und $\hat{\mu}^3$ zu jeweils einem.

$$\hat{\mu}_\alpha = \hat{\mu}_\alpha^1 + \hat{\mu}_\alpha^3 + \hat{\mu}_\alpha^5 + \dots \quad (2.35)$$

$$\mu_\alpha^n = \sum_{m=0}^n (b_{nm}^\alpha \hat{O}_n^m + c_{nm}^\alpha \hat{\Omega}_n^m) \quad (2.36)$$

$$\hat{H}_{ZFS} = \hat{H}_{ZFS}^2 + \hat{H}_{ZFS}^4 + \hat{H}_{ZFS}^6 + \dots \quad (2.37)$$

$$\hat{H}_{ZFS}^n = \sum_{m=0}^n (e_{nm} \hat{O}_n^m + f_{nm} \hat{\Omega}_n^m) \quad (2.38)$$

2.5.4. Dipolare Wechselwirkung magnetischer Momente

Eine weitere Wechselwirkung in Verbindungen mit mehreren magnetischen Zentren ist der dipolare Austausch der magnetischen Momente. Dieser wird durch die Größe der magnetischen Momente, ihren Abstand voneinander und ihre relative Orientierung zueinander bestimmt (Abb. 2.3).

Im Besonderen in Lanthanidverbindungen sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der dominierende Beitrag intramolekularer Wechselwirkungen, da Austauschwechselwirkungen durch die Überlappung magnetischer Orbitale zu vernachlässigen sind. Für eine nicht-kollineare Ausrichtung der magnetischen Dipole (Abb. 2.3 links) müssen drei Winkel berücksichtigt werden. θ_1 und θ_2 sind die Winkel der magnetischen Vorzugsrichtung

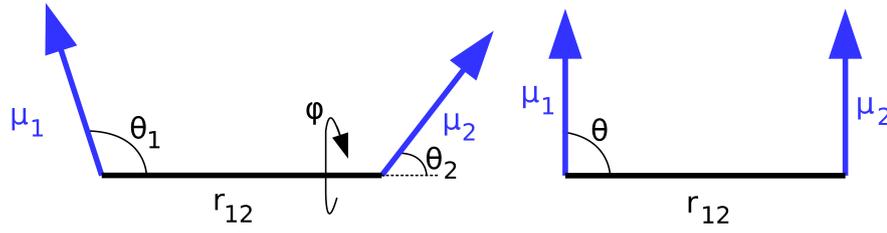


Abb. 2.3.: Dipolare Wechselwirkung zweier magnetischer Momente μ_1 und μ_2 im Abstand r_{12} .

bezüglich der Kernverbindungsachse der beiden magnetischen Zentren. φ ist der Diederwinkel zwischen den magnetischen Hauptachsen. Zusammen mit dem Kernabstand r_{12} , dem Bohr'schen Magneton μ_B und der Vakuumpermeabilität μ_0 resultiert folgender Hamiltonian \hat{H}_{dip} :

$$E = \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{r_{12}^3 4\pi} (2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi) \quad (2.39)$$

$$\hat{H}_{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_1 g_2}{r_{12}^3 4\pi \hbar} \cdot \left[\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\vec{r} \cdot \hat{S}_2)}{r^2} \right] \quad (2.40)$$

Für $g_{1,2}$ können bei stark anisotropen Verbindungen, wie Lanthaniden, in guter Näherung die g_z -Werte verwendet werden.

Sind die magnetischen Dipole beider Zentren kollinear orientiert, ergeben sich einige Vereinfachungen (Abb. 2.3 rechts). Konventionsgemäß sind S_{1z} und S_{2z} die einzigen Beiträge zum $\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ Term, wodurch sich die $\hat{S}_{1,2} \cdot \vec{r}$ Terme zu $\hat{S}_{1,2z} \cdot r \cdot \cos\theta$ reduzieren (Gl. 2.41).

$$\hat{H}_{dip} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_1 g_2}{r_{12}^3 4\pi \hbar} \cdot \hat{S}_{1z} \cdot \hat{S}_{2z} \cdot (1 - 3\cos^2\theta) \quad (2.41)$$

2.5.5. Das Lines-Modell

In Abschnitt 2.4.4.1 wurde der phänomenologische HDVV-Hamiltonian zur Beschreibung der isotropen Austauschwechselwirkung präsentiert. Der HDVV-Hamiltonian liefert gute Resultate für wechselwirkende isotrope Zentren. Da Einzelmolekülmagnetismus jedoch mindestens ein anisotropes Metallion voraussetzt, wird ein Hamiltonian benötigt, der die Austauschwechselwirkung zwischen anisotropen magnetischen Zentren erfassen kann. Die vorangegangenen Abschnitte, im Besonderen Kapitel 2.5.3, haben bereits im Detail die Zunahme an Spin-Bahn-Effekten als Grundlage der magnetischen Anisotropie bei Metallionen und den damit einhergehenden Verlust des Grundzustandspins als gute Quantenzahl behandelt. Dieser Annahme folgend, kann der Hamiltonian der anisotropen Austauschwechselwirkung zwischen zwei Zentren in Pseudospins $\tilde{S}_{A,B}$ formuliert werden (Gl. 2.42).

$$\hat{H}_{ANI} = - \mathbf{J}_{AB} \tilde{\mathbf{S}}_A \cdot \tilde{\mathbf{S}}_B \quad (2.42)$$

Für mehr als zwei wechselwirkende Zentren wird, der Methodologie des HDVV-Hamiltonians folgend (Gl. 2.23), die Summe über alle wechselwirkenden Partner gebildet (Gl. 2.43).

$$\hat{H}_{ANI} = - \sum_{A < B} \mathbf{J}_{AB} \tilde{\mathbf{S}}_A \cdot \tilde{\mathbf{S}}_B \quad (2.43)$$

Im Gegensatz zur skalaren Größe des isotropen Austauschintegrals J_{AB} handelt es sich bei \mathbf{J}_{AB} um eine 3×3 Matrix mit neun anisotropen Austauschparametern. Gleichung 2.43 ist in dieser Form für beliebig viele Zentren mit $\tilde{S} = 1/2$ gültig. Für $\tilde{S} > 1/2$ müssen, ebenso wie bei der Beschreibung der Zeeman-Wechselwirkung und Nullfeldaufspaltung (Kap. 2.5.3), Operatoren höherer Ordnung berücksichtigt werden, wodurch die Komplexität rapide zunimmt.

Die Berechnung des vollständigen anisotropen Austauschintegrals \mathbf{J}_{AB} ist zum gegebenen Zeitpunkt nicht möglich, daher wird zur Annäherung des anisotropen Austausches das Lines-Modell verwendet. ^[65–68] Der \hat{H}_{ANI} -Hamiltonian wird durch einen skalaren effektiven Austauschparameter J_{AB}^{eff} und in der Basis der Produkte der Wellenfunktionen der Pseudospinzustände ausgedrückt. Dies bedeutet, dass der Hamiltonian nicht wie der HDVV-Hamiltonian auf den Spinanteil der Wellenfunktionen der einzelnen Zustands-terme wirkt. Technisch ist dieser Ansatz im POLY_ANISO Programm realisiert. ^[69–71] Hierzu werden pro Zentrum, der Anzahl des Pseudospins entsprechend, die Spin-Bahn

gekoppelten Zustände zu neuen Basisfunktionen kombiniert. Dies hat den Vorteil das die Orientierung der magnetischen Anisotropie, sowie Spin-Bahn-Effekte inherent in den Basisfunktionen berücksichtigt sind. Die Zentren werden anschließend über das effektive Austauschintegral J_{AB}^{eff} in Zusammenhang gesetzt. Dies reduziert das Problem von neun Parametern pro wechselwirkendem Paar auf einen. Der so erhaltene effektive Hamiltonian entspricht näherungsweise der anisotropen Formulierung aus Gleichung 2.42.

Desweiteren existieren vier Grenzfälle in denen die effektive Formulierung exakt wird. Dies ist für die Wechselwirkung zwischen Heisenberg- und Ising-Ionen der Fall. Heisenberg-Ionen sind exakt isotrop ($g_x = g_y = g_z$) und Ising-Ionen vollständig anisotrop ($g_x = g_y = 0 ; g_z \gg 0$). Für die Wechselwirkung zwischen zwei Heisenberg-Ionen nimmt Gleichung 2.42 die Form des HDVV-Hamiltonians an (Gl. 2.23), da keine Spin-Bahn-Kopplungseffekte im Grundzustand vorliegen. Der Ising-Hamiltonian beschreibt den Austausch zwischen zwei Ising-Ionen (Gl. 2.44). Die Pseudospinoperatoren $\tilde{\mathbf{S}}$ reduzieren sich auf ihre z -Komponenten, wodurch die anisotrope Wechselwirkung eines Paares vollständig durch einen Parameter beschrieben werden kann.

$$\hat{H}_{Ising} = - \sum_{A < B} J_{AB}^{eff} \tilde{\mathbf{S}}_{Az} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Bz} \quad (2.44)$$

2.6. Lanthanide

Zu Beginn der Entwicklung von Einzelmolekülmagneten wurde der Verwendung von Lanthaniden nur wenig Aufmerksamkeit zuteil. Ihre 4f-Valenzelektronenschale galt als zu inert, da nahezu ausschließlich die Oxidationsstufe +III in der gesamten Periode vorherrscht. Das Interesse an 4f-basierten Einzelmolekülmagneten nahm erst 2004 mit der Publikation des bekannten $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^-$ -Komplexes schlagartig zu.^[24] Diese Entwicklung wurde zusätzlich durch die Tatsache unterstützt, dass der Trend der Spinmaximierung 2006 mit Powells $S = 83/2$ -Verbindung implodierte.^[13] In den Fokus der Forschung wurde die Anisotropiemaximierung einzelner Metallzentren gerückt, wobei die Lanthanide im gesamten Periodensystem diesbezüglich ihresgleichen suchen. Dies ist die Folge des großen Bahndrehimpulses im Grundzustand. Der Bahndrehimpuls bleibt erhalten, sofern sich die Elektronen in einem entarteten Satz an Orbitalen frei hin und her bewegen können. Bei den meisten Übergangsmetallen ist der Bahndrehimpuls, aufgrund der vollständigen Aufhebung der Entartung oder symmetrieverbotenen Rotationen (beispielsweise ist kein Übergang innerhalb der entarteten $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} Orbitale möglich), im Grundzustand aufgehoben oder vermindert (*quenching of orbital angular momentum*). Die beträchtliche Menge an ungequenchem Bahndrehimpuls im Grundzustand der Lanthanide ist die Folge der starken SOC-Effekte. Wie bereits mehrfach erwähnt, reicht der Spin allein zur Beschreibung solcher Zustände nicht aus, daher haben sich Kopplungsschemata wie Russell-Saunders^[72] oder die j-j-Kopplung etabliert. Bei der erstgenannten werden erst die Spins aller Elektronen und anschließend ihre Bahndrehimpulse summiert. Die j-j-Methodik koppelt zuerst den Spin und Bahndrehimpuls eines Elektrons zu einem Gesamtbahndrehimpuls j und summiert anschließend den Gesamtbahndrehimpuls aller Elektronen. Die Elektronenkonfiguration und der sich daraus ergebende Ligandenfeldterm für einige ausgewählte Lanthanide listet Tabelle 2.2.

Anhand von $[\text{Tb}(\text{Pc})_2]^-$ demonstrierten Long *et al.* eine generelle Methodik zur weiteren Anisotropiemaximierung der Lanthanide.^[73] Diese Analyse beruht auf den angenäherten elektrischen Quadrupolmomenten der 4f-Schale trivalenter Lanthanidionen (Abb. 2.4). Die Geometrie der Mehrzahl lässt sich, entweder durch gestauchte oder gestreckte Rotationsellipsoide identifizieren. Die Grundlage dieses Modells liegt darin begründet, dass der gewünschte höchste m_j -Zustand stets entgegengesetzte Geometrie zum niedrigsten hat. Mittels eines axialen Ligandenfeldes lässt sich ein gestauchtes Rotationsellipsoid stabilisieren, während das gestreckte eine Destabilisierung erfährt. Somit lassen sich, durch gezielte Symmetriemanipulierung, die für einen Einzelmolekülmagneten erforderlichen hohen m_j -Zustände energetisch absenken (Abb. 2.5).

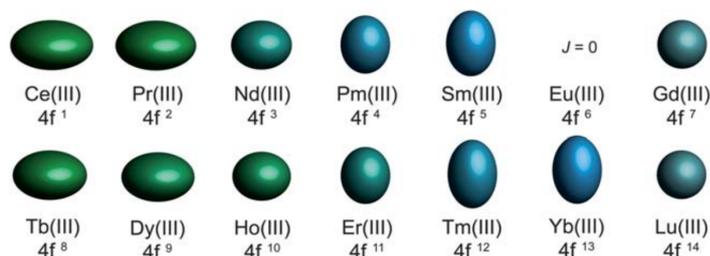


Abb. 2.4.: Näherung der elektronischen Quadrupolmomente der 4f-Schale trivalenter Lanthanidionen. ^[73] Nachgedruckt mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

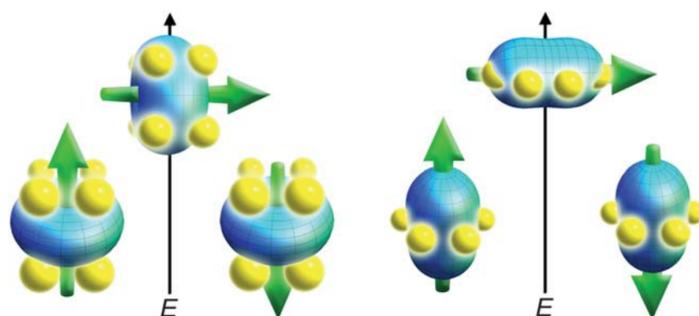


Abb. 2.5.: Darstellung der relativen Stabilisierung der Zustände eines 4f-Ions in Abhängigkeit des angelegten Ligandenfeldes. Der grüne Pfeil entspricht der Orientierung des Gesamtdrehimpulses und die gelben Kugeln symbolisieren Elektronendichte. Für ein gestauchtes Rotationsellipsoid stabilisiert ein Sandwich-artiges Ligandenfeld den höchsten m_j -Zustand (links). Für gestreckte Rotationsellipsoide minimiert Elektronendichte in der äquatorialen Ebene die Energie des höchsten m_j -Zustandes (rechts). ^[73] Nachgedruckt mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Die Möglichkeiten von Lanthaniden in mononuklearen Einzelmolekülmagneten wurde von Ishikawa *et al.* eindeutig demonstriert. Die stark kontrahierte 4f-Schale führt jedoch zu einer geringen Wechselwirkung der Lanthanide mit ihrer Umgebung. Aufgrund mangelnder Austauschkopplung wurde daher ihre Anwendung in mehrkernigen Verbindungen bezweifelt. Heutzutage existiert bereits eine Vielzahl di-/tri- und tetranuklearer Lanthanidverbindungen. Als besonderes Beispiel sei an dieser Stelle, der über ein Stickstoffradikal verbrückte homodinukleare Terbium(III) Kronenether-Komplex $[K(18\text{-krone} - 6)(thf)_2][Tb_2(N(SiMe_3)_2)_4(thf)_2](\mu : \eta^2 : \eta^2 N_2)]$ genannt. ^[74] Diese Verbindung weist mit 227 cm^{-1} die höchste effektive Anisotropiebarriere U_{eff} für dinukleare 4f-Verbindungen auf. Desweiteren wurde eine beeindruckende intramolekulare Aus-

tauschkopplung beobachtet, die eine Folge der diffusen Spindichte der N_2^{3-} -Brücke ist. Diese erlaubt eine Wechselwirkung mit den kernnahen 4f-Orbitalen beider Zentren. Obwohl nennenswerte intramolekulare Austauschkopplungen bei Radikal-verbrückten Lanthanidverbindungen beobachtet wurden, bilden sie eher die Ausnahme. Die magnetischen Eigenschaften sind maßgeblich von den Anisotropien der einzelnen Ionen und deren räumlicher Anordnung zueinander dominiert. Die dipolare Wechselwirkungsenergie magnetischer Momente ist durch die Orientierung ihrer magnetischen Vorzugsrichtungen bestimmt. Die größte Schwierigkeit oligonuklearer Lanthanidkomplexe besteht demnach in der kollinearen Ausrichtung der magnetischen Achsen der Zentren. Da Ligandenfeldeffekte, durch den geringen äußeren Einfluss auf die 4f-Schale, ebenfalls klein sind, ist ein hohes Maß an axialer Symmetrie nötig um dieses Kriterium erfüllen zu können.

Tab. 2.2.: Elektronenkonfiguration und der sich daraus ergebende Ligandenfeldterm von ausgewählten Lanthanidionen.

Ion	4f ⁿ	L	S	J = L+S	LF-Term
Gd(III)	7	0	7/2	7/2	$^8S_{7/2}$
Tb(III)	8	3	3	6	7F_6
Dy(III)	9	5	5/2	15/2	$^6H_{15/2}$

Nicht nur der praktische Aspekt des optimalen Ligandenfeldes stellt eine Herausforderung dar, sondern auch die theoretische Beschreibung ist für Lanthanide nicht trivial. Durch die Symmetrierniedrigung die ein freies Ion erfährt, sobald es dem elektrostatischen Potential der Liganden ausgesetzt wird, erfolgt eine Aufspaltung der $2J + 1$ entarteten Zustände (Stark-Effekt). Im Rahmen der Kristallfeldtheorie formulierte Bethe dieses Potential und die Störung, die ein komplexiertes Zentralion erfährt. [75] Ein Komplex wird dabei auf zwei Wechselwirkungspartner reduziert: Die Valenzelektronenschale des Zentralions und das Störpotential der Liganden. Der Ligandenfeldhamiltonian setzt sich aus einem Zweielektronenterm ($G(i, j)$) und einem Einelektronenterm ($U(j)$) zusammen (Gl. 2.45). Der Zweielektronenterm $G(i, j)$ ist ein effektiver Coulomb-Operator, der aufgrund des nephelauxetischen Effektes, welcher in der Formulierung inkooperiert ist, reduziert wird. Die Summe der Einelektronenterme $\sum_{j=1} U(j)$ wirken auf die sieben 4f-Eigenfunktionen $|\phi_k\rangle$ des freien Ions und beschreiben ein Potential im Abstand r_i mit einer Ladungsverteilung von $\rho(R)$ (Gl. 2.46). Die Matrixelemente $\langle \phi'_k | \sum_{j=1} U(j) | \phi_k \rangle$ können nicht *a priori* hergeleitet werden, da sie eine Integration über Basisfunktionen erfordern deren Radialteile unbekannt sind. Desweiteren muss die Matrix des Liganden-

feldpotentials $U(j)$ wie die irreduzible Darstellung der Rotationsgruppe der Verbindung transformieren. Es existieren mehrere Formalismen um diese anzunähern.

$$\hat{H}_{LF} = \sum_{i < j} G(i, j) + \sum_{j=1} U(j) \quad (2.45)$$

$$\sum_{j=1} U(j) = \sum_{j=1} \int \frac{\rho(R)}{|R - r_i|} d\nu \quad (2.46)$$

In einem ersten Schritt wird die Einelektronenwellenfunktion in einen Radialanteil r^n und Winkelanteil Y_n^m zerlegt. Letzterer kann exakt durch Legendre-Polynome beschrieben werden. Der Radialanteil ist unbekannt und muss entweder spektroskopisch erfasst oder berechnet werden. Wird dieser in einem Parameter gegen spektroskopische Daten angenähert handelt es sich um eine semi-empirische Beschreibung. Stevens präsentierte 1952 folgende Formulierung des Ligandenfeldpotentials [51]:

$$U(j) = \sum_{n,m} A_n^m \hat{U}_n^m(j) \quad (2.47)$$

Der Operator $\hat{U}_n^m(j)$ muss der Laplace-Gleichung* genügen und wie $r^n Y_n^m$ transformieren. Er verwendete einen äquivalenten Operatoransatz und das Wigner-Eckart-Theorem um den Operator $\hat{U}_n^m(j)$ durch ein reduziertes Matrixelement, welches mit einem Drehimpulsoperator multipliziert wird, auszudrücken. Dieser äquivalente Operator transformiert in der selben irreduziblen Darstellung wie $\hat{U}_n^m(j)$. Diese Formulierung hat den Vorteil, dass das reduzierte Element für gleiche n identisch ist und der Drehimpulsoperator \hat{J} bekannt ist. Somit kann der Ligandenfeldhamiltonian in Drehimpulsoperatoren ausgedrückt werden (Gl. 2.48).

$$\hat{H}_{LF}^{Stevens} = \sum_{n,m} A_n^m \langle r^n \rangle \langle J | \theta_n | J \rangle \hat{O}_n^m(\hat{J}) \quad (2.48)$$

$$B_n^m = A_n^m \langle r^n \rangle \langle J | \theta_n | J \rangle \quad (2.49)$$

Hierbei ist $\langle r^n \rangle$ der Erwartungswert des Radialanteils. $\langle J | \theta_n | J \rangle$ werden auch als Stevens-Faktoren bezeichnet. B_n^m sind die Ligandenfeldparameter, die das reduzierte Matrixelement und den unbekanntem Radialanteil in sich vereinen (Gl. 2.49). \hat{O}_n^m ist das Operatoräquivalent eines Kugelflächenfunktionsoperators als Funktion des Drehimpuls-

*Dies ist der homogene Fall der Poisson-Gleichung und wird in der Physik oft als Potentialgleichung bezeichnet. Das mathematische Problem lässt sich auf das Finden einer skalaren zweifach stetigen differenzierbaren Funktion ϕ reduzieren die $\Delta\phi = \nabla^2\phi = 0$ erfüllt.

operators \hat{J} für einen gegebenen J -Zustand.

Da $\hat{O}_n^m(\hat{J})$ ausschließlich auf einen J -Term wirkt, können keine Beimischungen angeregter Zustände berücksichtigt werden. Die Berechnung der Matrixelemente erfolgt innerhalb des Grundzustandstermes. Zur Erfassung magnetischer Eigenschaften ist dies in der Regel ausreichend. Für elektronische Übergänge, wie in der optischen Spektroskopie, können die angeregten Terme nicht vernachlässigt werden und obwohl die Stevens-Parametrisierung erweitert werden kann, wird eine Beschreibung zu komplex. Wybourne stellte eine alternative Parametrisierung des Ligandenfeldhamiltonians \hat{H}_{LF} vor, die sowohl den Grundzustand als auch angeregte Zustände berücksichtigt (Gl. 2.50).^[76] Hierzu werden imaginäre Parameter $B_{qk}(r)$ benötigt, da der von ihm verwendete Tensoroperator $\hat{C}_q^{(k)}$ nicht hermitisch ist. Geradzahlige k entsprechen der Ligandenfeldaufspaltung und ungerade k erfassen die Intensität elektrischer Dipolübergänge.

$$H_{LF}^{Wybourne} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_{qk}(r) \hat{C}_q^{(k)} \quad (2.50)$$

Beiden Parametrisierungen ist gemein, dass die Gestalt der Parameter von der Wahl des Koordinatensystems bedingt ist. Einige Konventionen sollen für mögliche Vergleichbarkeit sorgen. Die z -Achse soll mit der Hauptsymmetrieachse übereinstimmen und falls es eine zweizählige Symmetrieachse gibt, wird diese als y -Achse gewählt. Die verbleibende x -Achse steht rechtwinkling zu z und y . Verfügt das System über keine zweizählige Symmetrieachse wird versucht y so zu wählen, dass einer der Parameter verschwindet.

Für niedrige Symmetrie (C_1) werden bis zu 27 unabhängige Parameter für die Beschreibung des Grundzustandsterms erhalten. Durch diese Überparametrisierung des Modells sind kaum aussagekräftige Schlussfolgerungen für Experimente möglich, da keine nicht-beliebige Lösung der Parameter erhalten werden kann. Abhilfe kann hier die *ab initio* Bestimmung der Parameter schaffen.

2.7. cgs- und SI-Einheitensystem

Im Jahr 1948 hat die internationale Generalkonferenz für Maß und Gewicht (*Conférence Générale des Poids et Mesures*) unter anderem die elektrischen Einheiten Ampere, Farad, Coulomb, Henry, Joule, Newton, Ohm, Volt, Watt und Weber definiert. Hierdurch wurden indirekt auch die magnetischen Einheiten festgelegt. Die magnetische Komponente der Lorentzkraft \vec{F}_L beschreibt die Kraft die eine bewegte Ladung q in einem magnetischen Feld \vec{B} erfährt.

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.51)$$

Im metrischen System, das 1960 den Namen *Systeme International* (SI) erhielt, wurde für die magnetische Flussdichte \vec{B} die Einheit Tesla ($T = kgA^{-1}s^{-2}$) definiert. Tesla ist gemäß dieser Definition eine sehr große Einheit. Um dies in Kontext zu setzen sei angemerkt, dass das Magnetfeld der Erde etwa $40 \mu T$ entspricht und das derzeit stärkste stabile Magnetfeld mit $45 T$ im *National High Magnetic Field Laboratory* in Florida erzeugt wird. Dies ist wohl einer der Gründe warum in Publikationen im Feld des Magnetismus immer noch das um elektromagnetische Einheiten erweiterte Zentimeter-gramm-sekunde (cgs-emu) System vorherrscht. Weitere Verwirrung ergibt sich dadurch, dass viele Autoren die Bezeichner für die magnetische Flussdichte \vec{B} und das externe magnetische Feld \vec{H}_0 scheinbar synonym verwenden, obschon beide Begriffe unterschiedliche physikalische Grundlagen haben. Dieses weitverbreitete Missverständnis hat seinen Ursprung in der Tatsache, dass die magnetische Flussdichte \vec{B} und ein externes Feld \vec{H}_0 im Vakuum über eine multiplikative Konstante μ_0 verknüpft sind (Gl. 2.52). Die Vakuumpermeabilitätskonstante μ_0 nimmt im cgs-System den Wert Eins an.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}_0 \quad (2.52)$$

In Materie gilt obiger Zusammenhang nicht mehr und die Materialgleichungen der Elektrodynamik berücksichtigen zusätzlich die Magnetisierung der Probe. Gegeben sind die Formeln im SI- (Gl. 2.53) und cgs-System (Gl. 2.54).

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (2.53)$$

$$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M} \quad (2.54)$$

2. Magnetismus

Abschließend sind zur Verdeutlichung die Einheiten in den unterschiedlichen Systemen noch einmal aufgeführt. Im SI-System wird die magnetische Flussdichte \vec{B} in Tesla und die Magnetfeldstärke \vec{H}_0 , sowie die Magnetisierung \vec{M} , werden in Am^{-1} angegeben. Im cgs-emu System wird \vec{B} in Gauss (G), \vec{H}_0 in Oersted (Oe) und die Magnetisierung in elektromagnetischen Einheiten pro Kubikzentimeter (emu cm^{-3}) definiert. Hierbei ist anzumerken, dass Oersted seit 1970 nicht mehr als offizielle Einheit gilt. Die Einheitenkonfusion wird weiter genährt, indem viele Autoren für starke Felder Tesla und für kleine Felder Oersted verwenden, obwohl diese zu unterschiedlichen Einheitensystemen und Observablen gehören. Tabelle 2.3 listet einige der am häufigsten benötigten Umrechnungen auf.

Tab. 2.3.: Wichtige Umrechnungsfaktoren der gebräuchlichsten magnetischen Einheiten im SI und cgs-emu System.

1 T	10 kG
1 G	0.1 mT
1 Oe	79.58 A m ⁻¹
1 Am ²	1000 emu
1 kAm ⁻¹	1 emu cm ⁻³

3. Quantenchemische Methoden

3.1. Hartree-Fock

Die Grundlage aller *ab initio* Methoden ist die Hartree-Fock (HF) Methode. [77] Hartree formulierte 1928 als erster eine plausible Näherung einer Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt von Einelektronenfunktionen (Gl. 3.1).

$$\psi_0 = \psi_0(1)\psi_0(2)\psi_0(3)\dots\psi_0(n) \quad (3.1)$$

ψ_0 wird als Hartree-Produkt bezeichnet und ist eine Funktion der räumlichen Koordinaten aller Elektronen des Systems. Die Einelektronenfunktion $\psi_0(n)$ bezieht sich auf die kartesischen Koordinaten von Elektron n und bildet ein Molekülorbital. Das Hartree-Produkt ψ_0 ist die nullte Näherung der wahren Wellenfunktion ψ . Die nullte Näherung ist der *initial guess*, der schrittweise verfeinert wird. Dieser Prozess entspricht der *self-consistent field*-Methodik von Hartree. Hierbei bewegt sich ein einzelnes Elektron in einem mittleren elektrostatischen Abstoßungsfeld aller anderen Elektronen. Für das erste Elektron wird die Einelektronen-Schrödinger-Gleichung gelöst und die verbesserte Funktion $\psi_1(1)$ erhalten. Im nächsten Schritt wird die Einelektronen-Schrödinger-Gleichung für das zweite Elektron $\psi_0(2)$ gelöst, welches sich in einem mittleren Feld des Produktes der Elektronen mit den räumlichen Funktionen $\psi_1(1)\psi_0(3)\dots\psi_0(n)$ bewegt. Sobald dieser Prozess für das n -te Elektron beendet ist, komplettiert dies den ersten Zyklus der Methodik und es resultiert das Hartree-Produkt ψ_1 . Dies wird so lange wiederholt bis die Energie, die sich mittels der Wellenfunktion ψ_k ergibt, innerhalb einer Toleranz der von ψ_{k-1} entspricht. Ist dieses Konvergenzkriterium erreicht, unterscheidet sich das mittlere elektrostatische Feld der Molekülorbitale, die das Produkt ψ_k bilden, kaum mehr von dem des Produktes ψ_{k-1} .

Da sich die Hartree-Wellenfunktionen ausschließlich auf kartesische Koordinaten beziehen erweiterte Slater 1930 die Einelektronenwellenfunktionen zu Spinorbitalen, wodurch

das Pauli-Prinzip gewahrt bleibt.^[78] Die räumlichen ψ -Funktionen werden um zweierlei Spinfunktionen erweitert. α bezieht sich auf ein *Spin up*-Elektron mit Spin $S = +\frac{1}{2}$ und β auf ein *Spin down*-Elektron mit Spin $S = -\frac{1}{2}$, sodass zwei Spinorbitale $\psi(x, y, z)\alpha$, beziehungsweise $\psi(x, y, z)\beta$ resultieren. Slater trägt desweiteren der Antisymmetrie bei der Betrachtung von Fermionen Rechnung, indem er die Wellenfunktion nicht als Produkt, sondern als Determinante einer Matrix formuliert, deren Elemente die Molekülorbitale bilden. Gleichung 3.2 zeigt eine Slater-Determinante für ein System von vier Elektronen für dessen minimale Beschreibung zwei Ortsorbitale nötig sind.

$$\psi = D_1 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

Die HF-Gleichungen liefern mittels des Fock-Operators \hat{F} die Energie in Abhängigkeit der vollständigen Wellenfunktion ψ (Gl. 3.3). Hierbei handelt es sich um eine Pseudoeigenwertgleichung, da der Fock-Operator nicht unabhängig von der Wellenfunktion ψ ist. Der Fock-Operator enthält die Austausch- und Coulomb-Wechselwirkungen die als Integrale über $\psi_n(1)$ formuliert sind. Er ist ein Einelektronenoperator und wird auf die Einelektronenwellenfunktionen angewendet. Die Energie wird in Abhängigkeit der Koeffizienten der Linearkombination der Spinorbitale minimiert. Die HF Energie erfüllt das Variationstheorem, das bedeutet die exakte elektronische Energie ist stets niedriger als das HF-Limit. Umso größer der verwendete Basissatz, desto niedriger ist die erhaltene Energie.

$$\hat{F}\psi_n(1) = \epsilon_n\psi_n(1) \quad (3.3)$$

3.2. Post-HF

Elektronenkorrelation bezeichnet die Bewegung eines Elektrons in Abhängigkeit von einem weiteren Elektron. Das Ziel aller Post-HF Methoden ist die Beschreibung dieser räumlichen Elektronenpaarabhängigkeit. Die HF-Methodik erfasst die Wechselwirkung eines Elektrons in einem mittleren Feld aller restlichen Elektronen. Dies hat zur Folge, dass die Position des betrachteten Elektrons unabhängig von den räumlichen Koordinaten der anderen Elektronen ist und nur von der Summe deren elektrostatischen Potentials bestimmt wird. Dieser Ansatz wird jedoch der komplexen physikalischen Realität kaum gerecht, da die Wechselwirkung nicht der einer Punktladung mit einer diffusen elektrischen Wolke entspricht. Vielmehr ist es eine Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen, deren räumliche Orientierung zueinander die Stärke des gegenseitigen Einflusses und somit die räumliche Position niedrigster Energie bedingt. Die erfahrene Abstoßungsenergie ist tatsächlich kleiner als von HF angenommen. Da im Rahmen der HF-Methode die Elektron-Elektron-Abstoßung überschätzt wird, sind die resultierenden elektronischen Energien stets zu hoch.

Unter Verwendung eines unendlich großen Basissatzes resultiert eine vollständige Wellenfunktion die ein System exakt beschreibt. Die Anwendung des Fock-Operators liefert die Eielektronenenergien dieser Wellenfunktion. Diese werden summiert und für Coulomb- J und Austauschwechselwirkung K korrigiert. Die erhaltene Energie entspricht dem HF-Limit. Die Differenz zur exakten elektronischen Energie des Systems wird als Korrelationsenergie bezeichnet (Gl. 3.4).

$$E(Korr) = E(exakt) - E(HF) \quad (3.4)$$

Allgemein werden zwei Arten von Korrelationseffekten differenziert. HF überschätzt wie nahe sich Elektronen kommen können und der Energiebeitrag der entsteht, dadurch dass die Elektronen nicht weit genug voneinander entfernt gehalten werden, wird als dynamische Korrelation bezeichnet. Statische Korrelation kann von Methoden, die nur eine Slater-Determinante verwenden, nicht erfasst werden. Multi-Determinanten-Methoden konstruieren die verwendete Wellenfunktion aus mehreren Slater-Determinanten, wodurch unterschiedliche Zustände einer Elektronenkonfiguration berücksichtigt werden können.

Es existieren vielfältige Vorgehensweisen zur Annäherung des Energiebeitrages, der aufgrund der mangelhaften Beschreibung der Elektron-Elektron-Abstoßung von HF nicht

erfasst wird. Die Møller-Plesset Störungstheorie bildet einen der ersten Ansätze. Der ungestörte Hamiltonian MP0 ist die Summe der HF-Einelektronenenergien. MP1 entspricht der HF-Energie mit der Korrektur für Coulomb- und Austauschwechselwirkung. MP2 bildet somit den ersten Term der über die HF-Beschreibung hinausgeht und einige Korrekturparameter enthält. Da MP2 auf die Grundzustandsbeschreibung durch HF zurückgreift, erbt sie die Unzulänglichkeiten dieser Methodik bezüglich gemischter Zustände. Da die Wellenfunktion aus einer Slater-Determinante gebildet wird, können entartete Grundzustände oder Beimischungen durch niedrig liegende angeregte Zustände, wie sie häufig bei Übergangsmetall- und Lanthanidverbindungen bestehen, nur unzureichend charakterisiert werden.

Für die Slater-Determinante aus Gleichung 3.2 wird die minimale Basis von zwei Ortsorbitalen verwendet, die für vier Elektronen benötigt wird. In Verbindung mit den Spin-komponenten werden vier Spinorbitale erhalten. Dies ist die simpelste Darstellung einer antisymmetrischen Wellenfunktion die dem Pauli-Prinzip genügt. Der grundlegende Ansatz der *configuration interaction* (CI) ist, dass eine bessere Wellenfunktion und somit eine exaktere Energie erhalten wird, indem die Elektronen nicht auf die minimal genügende Menge an Spinorbitalen beschränkt werden. Den Elektronen wird durch virtuelle Orbitale zusätzlicher Freiraum zur Delokalisation gewährt. Gleichung 3.5 demonstriert die Anregung eines Elektrons aus dem Spinorbital $\psi_2\beta$ nach $\psi_3\beta$. Dies wird als einfache Anregung bezeichnet, da ein Elektron um ein Orbital angehoben wird. Diesem Schema folgend gibt es auch zweifache, dreifache und vierfache Anregungen. Die in Abbildung 3.1 visualisierte Determinante D_4 entspricht einer zweifachen Anregung.

Der HF-Term einer gegebenen Elektronenkonfiguration ist als Ausgangsdeterminante D_1 anzusehen. Die resultierende Wellenfunktion und Elektronenstruktur der Verbindung ist die Folge der Wechselwirkung dieser unterschiedlichen Determinanten.

$$D_2 = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_3(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_3(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_3(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_3(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

	ψ_α	ψ_β								
ψ_3	—	—	—	↓	↑	—	↑	↓	↑	—
ψ_2	↑	↓	↑	—	—	↓	—	—	↑	↓
ψ_1	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↑	↓	—	↓
	D_1		D_2		D_3		D_4		D_5	

Abb. 3.1.: Der HF-Term entspricht der Ausgangsdeterminante D_1 (Gl. 3.2). Die erste angeregte Determinante D_2 ist in Gleichung 3.5 gegeben. Es sind nur einige ausgewählte Möglichkeiten abgebildet, die für vier Elektronen in sechs Orbitalen erhalten werden können. Zweifach, dreifach und vierfach angeregte Determinanten sind ebenfalls möglich. Die CSF beschreiben einen Mikrozustand einer Elektronenkonfiguration und werden als Linearkombination der gewichteten Determinanten erhalten (Gl. 3.6).

Die symmetrieadaptierte Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten D_i liefert *configuration state functions* (CSF) ψ^{CSF} (Gl. 3.6). Die Gewichtungskoeffizienten c_i können von Clebsh-Gordon-Koeffizienten abgeleitet werden.

$$\psi^{CSF} = \sum_i c_i D_i \quad (3.6)$$

Keine einzelne Slater-Determinante beschreibt vollständig einen elektronischen Zustand. Erst die Kombination erlaubt die Beschreibung einer gegebenen Elektronenkonfiguration durch mehrere CSF. Dies ist konzeptionell vergleichbar mit den Mikrozuständen einer Elektronenkonfiguration, die zu unterschiedlichen Ligandenfeldtermen führen. Die CI-Wellenfunktion resultiert wiederum als Linearkombination der CSF (Gl. 3.7).

$$\Psi^{CI} = \sum_k c_k \psi_k^{CSF} \quad (3.7)$$

Ein *full* CI (FCI) Ansatz eines Systems berücksichtigt jede Kombination, die sich aus einer gegebenen Anzahl an Elektronen und Molekülorbitalen ergibt. Abgesehen von sehr kleinen Systemen ist eine FCI unmöglich, obwohl sie bei einem unendlich großen Basisatz die exakten Energien aller elektronischen Zustände liefern würde. Für die meisten Problemstellungen ist eine genaue Beschreibung des Grundzustandes und einiger angeregter Zustände ausreichend. Der Rechenaufwand lässt sich reduzieren indem ausschließlich

CSF berücksichtigt werden, die eine Rolle für das gegebene Problem spielen. Beispielsweise sind zur Berechnung von angeregten Zuständen die CSF am wichtigsten, die sich aus einfach angeregten Determinanten ergeben (*CI singles* (CIS)). Dies ermöglicht die theoretische Nachbildung von Elektronenspektren. Bei großen Systemen resultiert eine hohe Anzahl an Kombinationen, welche schnell die Grenzen der technischen Möglichkeiten übersteigen. Hier kann eine gezielte Auswahl der CSF erfolgen, die einen signifikanten Beitrag zur Korrelationsenergie leisten. Dies ist jedoch nicht trivial, da der Beitrag einer CSF in vielen Fällen nur schwer ohne Vorkenntnisse abgeschätzt werden kann.

Die Anwendung der CI-Methodik auf größere Systeme ist nur möglich, wenn die Komplexität des Ansatzes reduziert wird. Dies führte zu *multiconfigurational* SCF (MCSCF) und dessen bekanntestem Vertreter *complete active space* SCF (CASSCF),^[79] sowie *coupled cluster* (CC)^[80] und vielen weiteren Varianten. CC kombiniert den störungstheoretischen Ansatz von Møller-Plesset mit CI. Eine detaillierte Betrachtung der Methodik übersteigt den Umfang dieser Arbeit. Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich im Detail mit CC.^[81,82]

Die Klassifikation der post-HF Methoden erfolgt häufig anhand einiger Kenneigenschaften. *Size-consistency* und die Erfüllung des Variationstheorems spielen hier eine besondere Rolle. Das Variationstheorem deklariert eine Obergrenze für die elektronische Energie, die von der Methode schrittweise angenähert wird. Sowohl HF als auch FCI erfüllen das Variationstheorem. Beide erreichen mittels einem unendlich großen Basissatz eine Obergrenze der Energie die von unten angenähert wird.

Size-consistency beschreibt die Tatsache, dass die Energie zweier identischer nichtwechselwirkender Teilchen genau der doppelten von einem entspricht. In einem anschaulichen Beispiel bedeutet dies, dass die Rechnung von zwei Wassermolekülen in einem Abstand von 30 Å genau die doppelte Energie von einem Wassermolekül liefern muss.

CASSCF ist *size-consistent*, aber nicht *variationell*.

Basis set superposition errors verursachen bei hinreichend großen Basissätzen auf allen beteiligten Teilchen kaum Fehler mehr.

Die Güte einer quantenchemischen Rechnung kann mittels eines Pople-Diagramms an drei Kenngrößen ermittelt werden (Abb. 3.2).^[83] Sie ist abhängig von der Beschreibung der Elektronenkorrelation, dem verwendeten Basissatz und der Behandlung relativistischer Effekte.

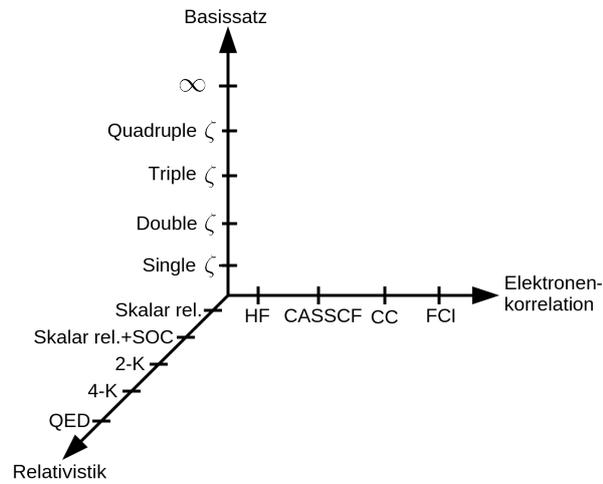


Abb. 3.2.: Pople-Diagramm zur Evaluierung der Güte einer quantenchemischen Rechnung. Die Genauigkeit steigt mit zunehmendem Basissatz und genauerer Behandlung der Elektronenkorrelation und Relativistik. Das Limit relativistischer Behandlung bildet die Beschreibung mittels Quantenelektrodynamik (QED). Beim Dirac-Hamiltonian handelt es sich um eine vier-Komponenten-Methode (4-K Gl. 3.8) und dessen Entkopplungen liefern zwei-Komponenten-Methoden (2-K Gl. 3.10). ζ gibt die Anzahl primitiver Funktionen pro Basisfunktion an.

3.2.1. CASSCF

Die Vorgehensweise des CASSCF-Ansatzes umfasst nicht nur die Optimierung der Gewichtungsfaktoren der Determinanten, sondern auch der räumlichen Anteile der Molekülorbitale einer Determinante. Desweiteren werden die Molekülorbitale in drei Klassen unterteilt:

- Doppelt besetzte interne Orbitale
- Unbesetzte virtuelle Orbitale
- Aktive Orbitale die den Raum zwischen virtuellen und internen bilden und in der Regel Besetzungszahlen von 0.02 bis 1.98 aufweisen

In CASSCF(n,m) werden die CSF gebildet, die aus der Elektronenkonfiguration von n aktiven Elektronen in m aktiven Orbitalen erhalten werden. Im Unterraum der aktiven Orbitale wird eine FCI ausgeführt. *Restricted active space* SCF (RASSCF) erlaubt eine weitere Partitionierung des aktiven Raumes, wodurch sich die Komplexität reduzieren lässt, indem nur bestimmte Anregungen berücksichtigt werden.^[84] Die Güte einer CASSCF-Rechnung hängt vollständig von der Wahl des aktiven Raumes ab. Für eine gewünschte Eigenschaft müssen die aktiven Orbitale gewählt werden, die diese hinreichend genau beschreiben. Dies bedeutet, dass für ein aromatisches System die π -Molekülorbitale betrachtet werden sollten. Für UV/VIS-Spektren von Übergangsmetallkomplexen müssen mindestens die Molekülorbitale mit signifikantem d-Atomorbitalanteil den aktiven Raum bilden. Gegebenenfalls auch die bindenden und antibindenden σ - und π -Orbitale, sofern sie energetisch so nahe an den d-Orbitaldominierten MOs zu finden sind, dass eine elektronische Anregung wahrscheinlich ist.

Diese simplen Beispiele demonstrieren bereits, dass es sich bei CASSCF nicht um eine *black-box*-Methode handelt, sondern stark auf der chemischen Intuition des Anwenders beruht. In vielen Fällen müssen Rechnungen mit diversen aktiven Räumen wiederholt werden, bis ein zufriedenstellendes Resultat erzielt werden kann.

Da eine CASSCF-Wellenfunktion mittels Linearkombination mehrerer CSF gebildet wird, ist sie in der Lage den statischen Anteil der Korrelationsenergie zu erfassen.

Die Beschreibung der dynamischen Korrelation setzt jedoch eine große Anzahl an Orbitalen mit geringen Besetzungszahlen voraus. Dies kann von einer CASSCF-Wellenfunktion in den seltensten Fällen erbracht werden, da das aktuelle technische Limit bei CAS(20,20) liegt. Es ist daher üblich einer CASSCF-Rechnung eine Multireferenz-Störungstheorie anzuschließen, um die CASSCF Energien mit dem Beitrag dynamischer Korrelation zu kor-

rigieren. Hierbei haben sich im Besonderen die *complete active space perturbation theory* (CASPT2) ^[85,86] und *n-electron valence state perturbation theory* (NEVPT2) ^[87,88] etabliert.

Es erfolgt jedoch ausschließlich eine Korrektur des Energieeigenwertes der CASSCF-Wellenfunktion und keine Optimierung der Koeffizienten der räumlichen Komponente der Molekülorbitale. Daher darf die energetische Abweichung, wie bei jedem störungstheoretischen Ansatz, nur gering sein, da andernfalls ein Eigenwert durch eine Eigenfunktion beschrieben wird, die nicht für dieses Minimum optimiert wurde.

3.3. Relativistik

Das relativistische Analogon der Schrödinger-Gleichung wurde 1928 von Dirac vorgestellt (Gl. 3.8).^[89,90] Durch die Berücksichtigung relativistischer Effekte und der expliziten Formulierung der Spin-Bahn-Kopplung kann die Genauigkeit der Energiezustände deutlich verbessert werden.

$$\hat{H}^{Dirac} = \begin{bmatrix} \varepsilon^{UU} + m_e c^2 & o^{UL} \\ o^{LU} & \varepsilon^{LL} - m_e c^2 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Die Matrixelemente des 2×2 Dirac-Hamiltonian sind wiederum 2×2 Matrizen, die durch die Indize U für *upper*, beziehungsweise L für *lower*, deklariert sind. Die diagonalen Matrixelemente ε werden als gerade bezeichnet und die Nichtdiagonalelemente o als ungerade. Die geraden Terme enthalten die Wechselwirkung der Elektronenladung q_e mit einem skalaren Potential ϕ . Dieses Potential $V = \phi \cdot q_e$ enthält Informationen über die Wechselwirkung der Elektronen mit Atomkernen, externen elektrischen oder magnetischen Feldern, sowie zwischen Elektronen. Aus der Ruhemasse eines Elektrons m_e resultiert in Verbindung mit der Lichtgeschwindigkeit c die Ruheenergie eines Elektrons $m_e c^2$.

Die physikalisch und chemisch interessanten Informationen sind in den geraden Termen ε^{UU} und ε^{LL} enthalten. Sie liefern Eigenwertspektren mit einem Satz elektronischer Energiezustände die oberhalb $m_e c^2$ liegen und einem Satz positronischer Energiezustände die unterhalb $m_e c^2$ zu finden sind. Die geraden 2×2 Matrizen wirken auf eine vier-Komponenten Wellenfunktion, die wiederum in zwei-Komponenten obere ψ^U und untere ψ^L Anteile partitioniert werden kann (Gl. 3.9).

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi^U \\ \psi^L \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

Die unteren geraden Elemente ε^{LL} , die den positronischen Anteil des Energiespektrums beschreiben, können aufgrund der Elektron-Positron-gekoppelten Formulierung nicht einfach vernachlässigt werden. Die zusätzlichen Freiheitsgrade der unteren Komponente machen die technische Umsetzung des Dirac-Hamiltonians sehr aufwendig. Diverse Reduktionsmethoden entkoppeln die große und kleine Komponente des vier-Komponenten-Spinors und liefern zwei-Komponenten-Hamiltonians, die ausschließlich den positiven

Energieanteil der Dirac-Gleichung berücksichtigen. Der positive Beitrag des Energiespektrums entspricht den elektronischen Zuständen.

Die beiden verbreitetsten zwei-Komponenten Formulierungen sind die *zeroth order regular approximation* (ZORA) [91–93] und der Douglas-Kroll-Hess (DKH) Ansatz. [94, 95] Auf Einzelheiten des ZORA-Formalismus wird zugunsten des DKH-Hamiltonians nicht eingegangen, da letzterer in der vorliegenden Arbeit angewendet wurde.

Das Ziel der Entkopplungsschemata ist das Finden einer unitären Transformation U die alle ungeraden Operatoren o in der Formulierung von \hat{H}^{Dirac} eliminiert und eine schlichte Vernachlässigung von ε^{LL} erlaubt, sodass die elektronischen Energiezustände direkt aus ε^{UU} berechnet werden können (Gl. 3.10).

$$\tilde{H}^{Dirac} = U\hat{H}^{Dirac}U^\dagger = \begin{bmatrix} \tilde{\varepsilon}^{UU} & 0 \\ 0 & \tilde{\varepsilon}^{LL} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Der Kernpunkt des Douglas-Kroll-Ansatzes ist die sequentielle unitäre Transformation $U = \sum_{k=0}^{\infty} U_k$, die eine schrittweise Entkopplung der Komponenten erlaubt. Die ungeraden Terme werden sukzessive aus dem skalaren externen Potential V eliminiert. In unendlicher Ordnung k der unitären Transformation werden zwei vollständig entkoppelte zwei-Komponenten $\tilde{\varepsilon}^{UU}$ und $\tilde{\varepsilon}^{LL}$ erhalten, die exakt die Energieaufspaltung des Dirac-Hamiltonian \hat{H}^{Dirac} reproduzieren.

In praktischer Anwendung wird die Entkopplung bis zur zweiten Ordnung vorgenommen, wodurch der DKH2-Hamiltonian resultiert. Weitere Näherungen tilgen die explizite Behandlung der SOC. Somit resultiert ein ein-Komponenten-Ansatz dessen skalarrelativistische Effekte als Korrektur der Einelektronenterme des nichtrelativistischen Hamiltonian dienen. Die Behandlung der Spin-Bahn-Effekte erfolgt in diesem Fall *a posteriori*.

3.4. Allgemeine Methodologie

Die simultane Behandlung magnetischer Zentren oligonuklearer Verbindungen ist bisher nicht möglich. In einem zweistufigen Ansatz wird die Methodologie des *multi*-Spin-Hamiltonians angewendet (Kap. 2.5). Die Berechnung der einzelnen magnetischen Zentren erfolgt sukzessive in einem fragmentierten Ansatz, wobei die anderen magnetischen Zentren durch ihr nächstgelegenes diamagnetisches Analogon ersetzt sind. Im Zuge dieser diamagnetischen Substitution werden Lanthanidionen, in Abhängigkeit von ihrem ionischen Radius, durch Lanthan(III)- oder Lutetium(III)-Zentren ersetzt. Übergangsmetalle werden mit Zink(II)-Ionen substituiert. Jede fragmentierte Methodik geht mit dem Verlust der tatsächlichen Austauschwechselwirkung zwischen den Fragmenten einher. Im Falle eines starken Austausches der Fragmente kann solch ein Ansatz nicht legitimiert werden. Als Beispiel sei die elektronische Energie eines Benzols genannt, die in einem fragmentierten Ansatz, welcher das aromatische System teilt, niemals korrekt berechnet werden kann. Für oligonukleare Lanthanid- und Lanthanid-Übergangsmetall-Verbindungen wird in guter Näherung ein schwacher Austausch angenommen, sodass der fragmentierte Ansatz gerechtfertigt ist. Dies ist wiederum eine direkte Folge der stark kontrahierten Valenzelektronenschale am Lanthanidion.

In einem zweiten Schritt wird die intramolekulare Wechselwirkung der magnetischen Zentren durch das Lines-Modell berücksichtigt (Kap. 2.5.5). Dieses ist technisch in POLY_ANISO umgesetzt.^[69–71] Um den Funktionsumfang voll auszuschöpfen, sind die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Skripte als Addenda beigefügt (Add. A.1). Die Basisfunktionen des Lines-Modells werden aus den *ab initio* optimierten Wellenfunktionen der Grundzustände der beteiligten Metallionen erhalten.

Die *ab initio* Beschreibung der lokalen magnetischen Metallzentren ist nötig, da die Grundzustandswellenfunktion der Dichtefunktionaltheorie (DFT) nur in einer Slater-Determinante formuliert wird. Dies wird dem multi-Determinanten-Charakter des Grundzustandes eines Lanthanidions nicht gerecht. Eine möglichst exakte Beschreibung des Grundzustandstermes ist jedoch die Voraussetzung der Analyse magnetischer Eigenschaften.

CASSCF ist die Methode der Wahl, da die Wellenfunktion aus der Linearkombination mehrerer CSF erhalten wird (Gl. 3.6). Sie ist in der Lage die Aufspaltung des Grundzustand-*J*-Termes eines Lanthanidions und die energetisch nahe gelegenen unterschiedlichen Mikrozustände der Elektronenkonfiguration zu erfassen. Desweiteren trägt dieser

Aufbau der Wellenfunktion dem statischen Anteil der Korrelationsenergie Rechnung. Die Korrektur des dynamischen Anteils erfolgt *a posteriori*, entweder durch Multireferenz-Störungstheorien, wie beispielsweise CASPT2 oder NEVPT2, oder CI-Methoden. Die dynamische Korrelation wird durch Wechselwirkung der aktiven Elektronen mit den inaktiven Elektronen erhalten. Störungstheoretische Ansätze liefern gute Resultate, bei überschaubarem technischen Aufwand. CI-Methoden wie *difference-dedicated CI* (DDCI) [96] oder CISD [97] sind auf kleine Systeme anwendbar, da sie explizit eine gewisse Anzahl angeregter Slater-Determinanten der CASSCF-Wellenfunktion hinzufügen und die entsprechenden Anregungen der Elektronen aus dem aktiven Raum berücksichtigen.

Durch die kernnahe Gestalt der 4f-Valenzelektronenschale und die geringe Energieaufspaltung des Grundzustandstermes, wird durch dynamische Korrelationseffekte häufig eine systematische Verschiebung aller Zustände eines Grundzustandstermes beobachtet. Nach einer CASPT2-Rechnung ist der relative Energieunterschied der Zustände eines J -Termes minimal, weshalb sie vernachlässigt werden kann. [70] Dies gilt ausschließlich für magnetische Eigenschaften, da diese durch den Grundzustand- J -Term bedingt sind. Für angeregte J -Terme ergeben sich durchaus signifikante relative Verschiebungen. Dies bedeutet, dass für die Nachbildung der Resultate optischer Spektroskopie nicht auf dynamische Korrelation verzichtet werden kann. Zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften ist das Energiespektrum des Grundzustand- J -Termes durch CASSCF jedoch hinreichend genau.

Die nicht zu vernachlässigenden skalar relativistischen Beiträge des DKH2-Hamiltonians sind im verwendeten Basissatz inkooperiert. Es handelt sich um *all electron atomic natural orbitals* mit relativistischen Korrekturen (ANO-RCC), die als Eigenfunktionen der mittleren Dichtematrizen korrelierter CASSCF/CASPT2-Rechnungen erhalten wurden. [98,99]

Alle *ab initio* Rechnungen wurden mit der MOLCAS Programm Suite durchgeführt. [33–35]

Das in Abbildung 3.3 gegebene Flussdiagramm zeigt die verwendeten Module.

GUESSORB erzeugt einen *initial guess* der als Ausgangspunkt der Optimierung der CASSCF-Wellenfunktion dient. Je aufwendiger und genauer der *initial guess* erstellt wird, umso schneller ist eine Konvergenz der Wellenfunktion erreicht.

Mit dem CASSCF-Modul werden optimierte Wellenfunktion für die gewünschten Multiplizitäten, mit der gegebenen Anzahl an stationären Punkten (*roots*), erhalten.

Die Wechselwirkung der Zustände unterschiedlicher Multiplizitäten und die Spin-Bahn-Kopplungs-Anteile relativistischer Effekte werden *post-hoc* behandelt. Ein störungstheo-

retischer Ansatz ist aufgrund der Größe der Beiträge nicht möglich, daher wird der Molekularfeld-Ansatz AMFI^[32] des *restricted active space state interaction* (RASSI)^[100] Moduls verwendet (Kap. 2.4.3). Die Mehrzentren-SOC-Integrale werden zu Gunsten eines effektiven Eielektronenoperators vernachlässigt. Es findet keine Optimierung der Koeffizienten der Ortsorbitale einer CASSCF-Wellenfunktion statt. Aus den Zuständen der CASSCF-Wellenfunktion wird eine *state interaction* (SI) Matrix aufgebaut. Die Diagonalisierung der SI-Matrix liefert die Eigenwerte und Eigenvektoren des verwendeten SOC-Hamiltonians. Hierbei handelt es sich um eine Annäherung der Breit-Pauli-Formulierung, die in Spin-Bahn gekoppelten Multipletts resultiert.

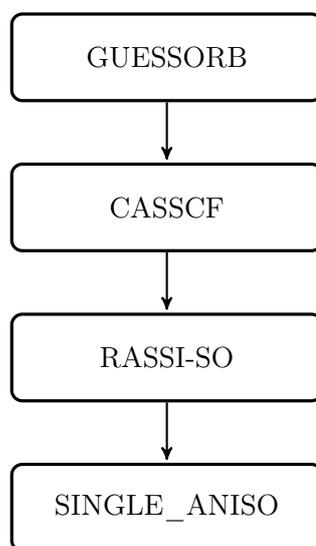


Abb. 3.3.: Flussdiagramm der sukzessive angewendeten MOLCAS Module. Für Übergangsmetallionen wurde zusätzlich CASPT2 nach CASSCF verwendet.

Magnetische Eigenschaften können als die Erwiderng des Systems auf die Zeeman-Wechselwirkung mit einem externen magnetischen Feld betrachtet werden. In Folge dessen, können die magnetischen Effekte aus den Matrixelementen des Operators des magnetischen Gesamtmomentes der Verbindung in der Basis der Spin-Bahn-gekoppelten Multipletts evaluiert werden. Dieser Ansatz ist im SINGLE_ANISO Modul realisiert. Darüber hinaus sind die effektiven Operatoren in einer Pseudospin-Formulierung des magnetischen Hamiltonians enthalten. Diese Beschreibung ist erforderlich, sofern der Grundzustandspin nicht mehr als gute Quantenzahl identifiziert werden kann. Der Verlust des Spins als gute Quantenzahl, resultiert aus starken Spin-Bahn-Kopplungs-Effekten, die zu einer

großen energetischen Aufspaltung des Grundzustand- J -Terms führen. Die magnetischen Eigenschaften sind in diesem Fall die Folge eines oder mehrerer Zustände des Grundzustandtermes. Am Beispiel der $4f^9$ -Elektronenkonfiguration eines Dysprosium(III)-Ions und dem daraus resultierenden ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandterm wird dies deutlich. Die experimentell beobachteten magnetischen Eigenschaften können nicht im Grundzustandspin $S = 15/2$ erhalten werden. Die Aufspaltung des Grundzustandtermes ist so hoch, dass die magnetischen Eigenschaften die Folge des Grundzustand-Kramers-Dubletts sind und somit eine Beschreibung durch den Pseudospin $\tilde{S} = 1/2$ das gewünschte Resultat liefert. Die magnetische Wechselwirkung der einzelnen Fragmente erfolgt außerhalb der MOLCAS Programm Suite in POLY_ANISO. Eine gewünschte Anzahl an Zuständen der jeweiligen Fragmente wird zu einer Austauschmatrix kombiniert. Dies erlaubt die Beschreibung der anisotropen Austauschwechselwirkung und magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Die effektiven Parameter des Pseudospin-Hamiltonians, wie beispielsweise die Nullfeldaufspaltungsparameter, können in dieser Austauschbasis erhalten werden. Desweiteren kann ein qualitativer Eindruck möglicher Relaxationspfade gewonnen werden.

4. Dinukleare Verbindungen

Dinukleare Verbindungen sind von besonderem Interesse, da sie die kleinstmögliche Einheit polynuklearer Systeme darstellen, bei denen die Wechselwirkungen zwischen magnetischen Zentren untersucht werden können. Die Überlagerung lokaler Anisotropie und die resultierende totale Anisotropie bieten wichtige Erkenntnisse. Die Wechselwirkung mehrerer magnetischer Zentren stellt eine beträchtliche Hürde der theoretischen Beschreibung dar. Durch einen fragmentierten Ansatz werden in einem ersten Schritt die lokale magnetische und elektronische Struktur der Zentren berechnet. Alle *ab initio*-Rechnungen sind mit der MOLCAS Programm Suite durchgeführt worden. [33–35] In einem zweiten Schritt wird die Wechselwirkung der Zentren auf Basis des Lines-Modells berücksichtigt. [65–68] Letzteres ist in POLY_ANISO implementiert. [69–71] Um den Funktionsumfang voll auszuschöpfen sind dem Anhang einige Skripte beigefügt, die im Zuge dieser Arbeit erstellt wurden (Add. A.1).

Ein großer Teil der hier vorgestellten Resultate sind bereits publiziert. [101, 102]

4.1. 4f-4f-Verbindungen

Die vorliegenden homodinuklearen Lanthanidverbindungen werden aus den Acetatsalzen der Lanthanide und dem literaturbekannten Liganden 2,6-bis[(bis(2-pyridylmethyl)amino)methyl]-4-methylphenol (HBpmb) erhalten (Abb. 4.1). [103, 104] Die Verbindungen wurden im Arbeitskreis Comba (Universität Heidelberg) von Dr. Michael Großhauser im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert. [101, 105]

Es konnte eine große Anzahl analoger homodinuklearer Komplexe für $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ mit der allgemeinen Formel $[\text{Ln}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ präpariert werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Gd_2^{3+} - und Dy_2^{3+} -Derivate mit den in Kapitel 3.4 vorgestellten Methoden untersucht. Besonderer Fokus liegt auf der Beschreibung des magnetischen Austausch

der beiden Ionen und einer Quantifizierung der Anisotropie, sowie einen qualitativen Eindruck möglicher Relaxationspfade der Magnetisierung zu gewinnen.

Um die Genauigkeit der verwendeten theoretischen Methoden zu verifizieren, steht eine große Menge experimenteller Daten aus *dc,ac*-SQUID- und MCD-Messungen zur Verfügung. Für das Gd_2^{3+} -Derivat kann auf erfolgreiche Hochfeld-ESR-Messungen zurückgegriffen werden. [101]

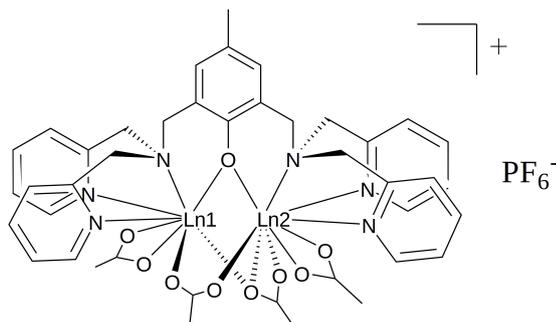


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung der dinuklearen Lanthanidkomplexe mit dem Liganden HBpmb der allgemeinen Summenformel $[\text{Ln}_2(\text{C}_{41}\text{H}_{49}\text{N}_6\text{O}_9)]\text{PF}_6$, wobei $\text{Ln} = \text{Y}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$. [101]

Die Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $P21/c$ und sind somit der monoklinen Kristallfamilie zuzuordnen. Da der verbrückende chelatisierende Ligand HBpmb nicht in der Lage ist die Koordinationssphäre der Lanthanidionen abzusättigen, binden zusätzlich mehrere verschieden koordinierte Acetationen. Die von dreiwertigen Lanthanidionen bevorzugte Koordinationszahl liegt zwischen acht und zehn. Dies resultiert in zwei asymmetrischen Metallzentren, wobei $\text{Ln}1$ achtfach und $\text{Ln}2$ neunfach koordiniert ist. Die beiden Metallzentren befinden sich in einem Abstand von 3.79 \AA und sind über den Phenolatsauerstoff $\mu_2 - \text{O}_{ph}$ des HBpmb-Liganden verbrückt (Tab. 4.1 & Abb. 4.2). Beide Metallionen verfügen über drei Stickstoffdonoren, wobei es sich um ein tertiäres Amin und zwei Pyridin-Reste handelt. Die Koordinationssphäre wird dementsprechend für $\text{Ln}1$ mit vier Acetatsauerstoffen, beziehungsweise für $\text{Ln}2$ mit fünf Acetatsauerstoffen vervollständigt. Zusätzlich zur Phenolatbrücke $\mu_2 - \text{O}_{ph}$, ist eine weitere Verbrückung über den Acetatsauerstoff $\mu_2 - \text{O}_{ac}^5$ und die Acetatgruppe $\mu_2 - \text{CH}_3\text{CO}_{ac}^3\text{O}_{ac}^4 - \kappa^2\text{O} : \text{O}'$ gegeben (Abb. 4.2).

Die vorliegenden Röntgenkristallstrukturen wurden unverändert für die theoretische Beschreibung übernommen.

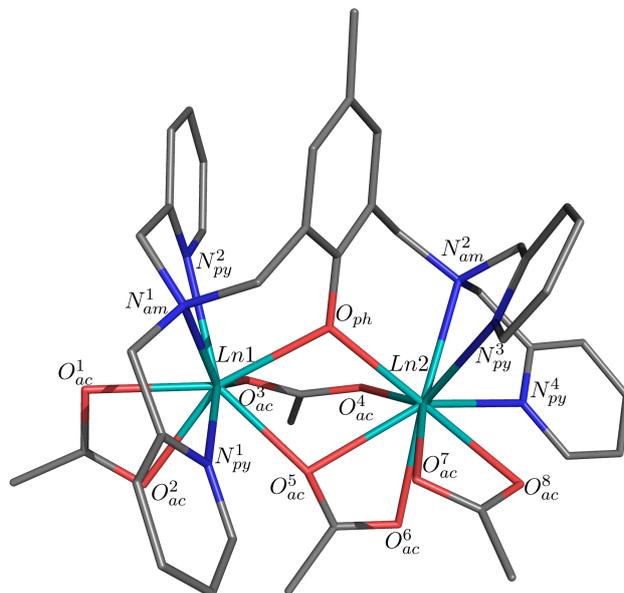


Abb. 4.2.: Kristallstruktur des $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$ -Komplexes. Wasserstoffatome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit entfernt. Ausgewählte Strukturdaten sind in Tabelle 4.1 zu finden.

Tab. 4.1.: Ausgewählte Kristallstrukturdaten der $[\text{Ln}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6^-$ -Komplexe mit $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$.

d in [Å]; \angle in [°]	Dy^{3+}	Gd^{3+}	d in [Å]; \angle in [°]	Dy^{3+}	Gd^{3+}
$\text{Ln1} - \text{Ln2}$	3.794(1)	3.791(1)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ac}^4$	2.354(2)	2.375(2)
$\text{Ln1} - \text{O}_{ac}^1$	2.372(2)	2.373(2)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ac}^5$	2.459(2)	2.464(2)
$\text{Ln1} - \text{O}_{ac}^2$	2.385(2)	2.407(2)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ac}^6$	2.477(2)	2.508(2)
$\text{Ln1} - \text{O}_{ac}^3$	2.299(2)	2.313(2)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ac}^7$	2.415(2)	2.438(2)
$\text{Ln1} - \text{O}_{ac}^5$	2.304(2)	2.317(1)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ac}^8$	2.410(2)	2.432(2)
$\text{Ln1} - \text{O}_{ph}$	2.313(2)	2.334(1)	$\text{Ln2} - \text{O}_{ph}$	2.356(2)	2.360(1)
$\text{Ln1} - \text{N}_{am}^1$	2.563(2)	2.570(2)	$\text{Ln2} - \text{N}_{am}^2$	2.594(2)	2.633(2)
$\text{Ln1} - \text{N}_{py}^1$	2.548(2)	2.575(2)	$\text{Ln2} - \text{N}_{py}^3$	2.552(2)	2.557(2)
$\text{Ln1} - \text{N}_{py}^2$	2.536(2)	2.570(2)	$\text{Ln2} - \text{N}_{py}^4$	2.562(2)	2.558(2)
$\angle(\text{Ln1} - \text{O}_{ph} - \text{Ln2})$	108.73(6)	107.73(6)			

4. Dinukleare Verbindungen

Die Koordinationsgeometrie des $Ln1$ -Zentrums entspricht einem einfach überdachten verzerrten Antiprisma (Abb. 4.3a). $Ln2$ ist als dreieckiger Dodekaeder zu identifizieren (Abb. 4.3b).

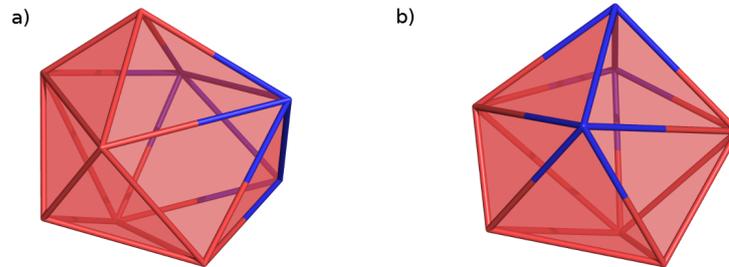


Abb. 4.3.: Dargestellt sind die Koordinationspolyeder der Dy^{3+} -Zentren der Kristallstruktur von $[Ln_2(Bpmb)(OAc)_4]PF_6$. a) $Dy1$; einfach überdachtes verzerrtes Antiprisma
b) $Dy2$; dreieckiger Dodekaeder.

4.1.1. [Gd₂(Bpmb)(OAc)₄]PF₆

Das Gadolinium(III)-Ion verfügt über eine 4f⁷-Elektronenkonfiguration, wodurch sich ein ⁸S_{7/2}-Grundzustandsterm ergibt. Durch die isotrope elektronische Grundstruktur der Konfiguration kann in diesem besonderen Fall der Grundzustandsspin $S = 7/2$ als gute Quantenzahl identifiziert werden. Der angeregte Sextett-Term ist in der Regel um etwa $30\,000\text{ cm}^{-1}$ angehoben und die Aufspaltung innerhalb des Grundzustands- J -Termes gering (Tab. 4.3).^[106] Die Wechselwirkung zweier Gadolinium(III)-Zentren kann somit durch den isotropen HDVV-Hamiltonian $\hat{H} = -JS_{Gd1} \cdot S_{Gd2}$ beschrieben werden (Gl. 2.22). Dies erlaubt eine Simulation der Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M in Abhängigkeit der isotropen Austauschwechselwirkung J und dem isotropen g -Wert (Gl. 4.1 & Abb. 4.4a). Mit $x = J/kT$ wird folgende Beziehung erhalten:^[107]

$$\chi_M = \frac{2g^2 N_A \mu_B^2}{k_B T} \cdot \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x} + 91e^{21x} + 140e^{28x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x} + 13e^{21x} + 15e^{28x}} \quad (4.1)$$

Das Maximum von $\chi_M T = 15.10\text{ cm}^3 K \text{mol}^{-1}$ wird bei 300 K erreicht und ist damit geringfügig niedriger als die Summe der theoretischen Werte $\chi_M T = 15.76\text{ cm}^3 K \text{mol}^{-1}$ für zwei nicht-wechselwirkende Gadolinium(III)-Ionen.^[48] Gleichung 4.1 erreicht eine optimale Annäherung an die experimentellen Werte mit $J = -0.065\text{ cm}^{-1}$ und $g = 1.97$. Dies deutet auf eine schwach antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Zentren hin.

Die Berechnung der CAS(7,7)-Wellenfunktion erfolgt für die vorliegende Verbindung in einer *Triple- ζ* -ANO-RCC-Basis aller Schweratome.^[98,99] Wasserstoff wird durch eine *Double- ζ* -ANO-RCC-Basis beschrieben und den Lanthanidionen eine zusätzliche Polarisationsfunktion hinzugefügt (Tab. 4.2). Jedes magnetische Zentrum wird separat berechnet und in diesem fragmentierten Ansatz das jeweils andere Zentrum durch ein Lanthan(III)-Ion substituiert.

Der aktive Raum wird in sieben 4f-Orbitalen mit sieben Elektronen konstruiert. Zusätzlich zum Oktett-Grundzustand werden die 48 *roots* des Sextett- und jeweils 100 *roots* der Quartett- und Dublett-Zustände berücksichtigt.^[108] Die Wechselwirkung der Terme unterschiedlicher Multiplizität, sowie Spin-Bahn-Effekte werden durch das RASSI-Modul erfasst.^[100] Eine hinreichend genaue Beschreibung des Grundzustandstermes wird durch

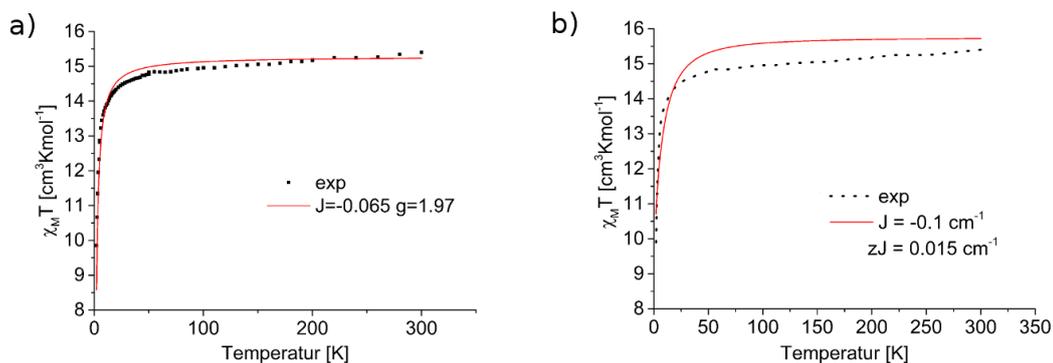


Abb. 4.4.: Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$. Experimentelle Daten sind als schwarze Punkte und Simulationen durch eine rote Linie dargestellt. Die Annäherung a) wird gemäß Gleichung 4.1 erhalten. Simulation b) ergibt sich durch den Lines-Hamiltonian in der Basis *ab initio* berechneter Wellenfunktionen (Kap. 2.5.5). Es wurde keine empirische Skalierung vorgenommen.

Tab. 4.2.: Zur Berechnung der CASSCF-Wellenfunktion von $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ verwendete Basissätze. ^[98,99]

Atomtyp	Basissatz	Basisfunktionen
Gd ³⁺ , La ³⁺	ANO-RCC-VTZP	8s7p5d3f2g1h
C, N, O	ANO-RCC-VTZ	4s3p2d
H	ANO-RCC-VDZP	2s1p

Mischen des Oktett-Zustandes mit 48 Sextetts und 50 Quartetts möglich (Tab. 4.3). Die stark angeregten Dublett-Zustände können erwartungsgemäß vernachlässigt werden, da ihr Einfluss auf den Grundzustandsterm gering ist.

Die Berücksichtigung der SOC durch RASSI-SO führt zu einer Aufspaltung des $^8S_{7/2}$ -Termes in vier Kramers-Dubletts. Die erhaltenen acht RASSI-SO gekoppelten Zustände pro Gadolinium(III)-Zentrum werden als Basisfunktionen für den Lines-Ansatz verwendet (Gl. 2.44). Die Simulation erfolgt ausschließlich in Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung J und liefert Abbildung 4.4b. Der zusätzliche Parameter $zJ = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ berücksichtigt intermolekulare Wechselwirkungen der Pulver-Probe und beeinflusst den Verlauf der Kurve im Bereich unter 50 K. In der Basis der acht Zustandsfunktionen pro Zentrum ergeben sich 496 Austauschzustände und 64 Eigenwerte der konstruierten Austauschmatrix. Eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Werten kann für eine schwach antiferromagnetische Austauschwechselwirkung $J = -0.1 \text{ cm}^{-1}$ erhalten werden. Die Größenordnung und Art der Wechselwirkung ist hinreichend genau mit

Tab. 4.3.: Energien der CAS(7,7)-Wellenfunktion und Spin-Bahn-gekoppelten Zustände des ${}^8S_{7/2}$ -Grundzustandstermes von $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]^+$ in *Triple- ζ* -ANO-RCC-Basis. Die Spin-Bahn-gekoppelten Zustände werden durch Mischen des Oktett-Zustandes mit 48 Sextetts und 50 Quartetts erhalten.

Zustand	CASSCF [cm ⁻¹]	RASSI-SO gekoppelt	
		<i>Gd1</i> [cm ⁻¹]	<i>Gd2</i> [cm ⁻¹]
1	0.00	0.00	0.00
2	0.00	0.00	0.00
3	0.00	12.94	27.97
4	0.00	12.94	27.97
5	0.00	29.55	60.39
6	0.00	29.55	60.39
7	0.00	55.67	112.05
8	0.00	55.67	112.05

dem simpleren Modell aus Gleichung 4.1 vereinbar.

Die *ab initio*-Methodik erlaubt jedoch eine detaillierte Betrachtung der elektronischen und magnetischen Struktur des Grundzustand-*J*-Termes und geht weit über die bloße Nachbildung der isotropen Wechselwirkung hinaus (*vide infra*). Die Anwendung effektiver Hamiltonian-Theorie ermöglicht die Bestimmung der *g*- und *D*-Tensoren.

Für $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ kann bei einer Temperatur von 4 *K* und einem magnetischen Feld von 15 *T* in einem Frequenzbereich von 32 bis 321 *GHz* eine Resonanz beobachtet werden (Abb. 4.5). Für eine detaillierte Auswertung des vorhandenen Datensatzes sei auf die Referenzen [101] und [109] verwiesen.

Im folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse, die einem Vergleich mit den theoretischen Resultaten dienen, prägnant umrissen.

Die Resonanz bei schwachem externen Feld H_0 und niedriger Temperatur deutet qualitativ auf eine Vorzugsrichtung der Anisotropie entlang einer Achse parallel zum angelegten Magnetfeld hin.^[43] Die Annahme, dass die Ausrichtung der magnetischen Momente entlang einer Achse (*easy axis*) und nicht entlang einer Ebene (*easy plane*) erfolgt, wird durch die Temperaturabhängigkeit der Spektren bei $\nu = 130$ *GHz* gestützt (Abb. 4.6b). Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Feldern.

Eine quantitative Nachbildung des ESR-Spektrums gelingt mit einem Spin-Hamiltonian, der die Elektron-Zeeman-Wechselwirkung und Terme für den isotropen und symmetrisch anisotropen Austausch enthält (Gl. 4.2).

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{Gd1} \cdot \hat{S}_{Gd2} + g\mu_B\mathbf{H}_0^T \sum_{i=1}^2 \hat{S}_{Gdi} + \hat{S}_{Gd1} \cdot D \cdot \hat{S}_{Gd2} \quad (4.2)$$

Der isotrope Austauschparameter J wird gemäß dem Wert aus Gleichung 4.1 konstant auf -0.065 cm^{-1} gesetzt. Als Simulationsparameter werden $g = 2.01 \pm 0.01$ und $D^{ESR} = 0.20 \pm 0.03 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Die Ursache der beobachteten Nullfeldaufspaltung ist durch die dipolare Kopplung der beiden Gadolinium(III)-Zentren gegeben.

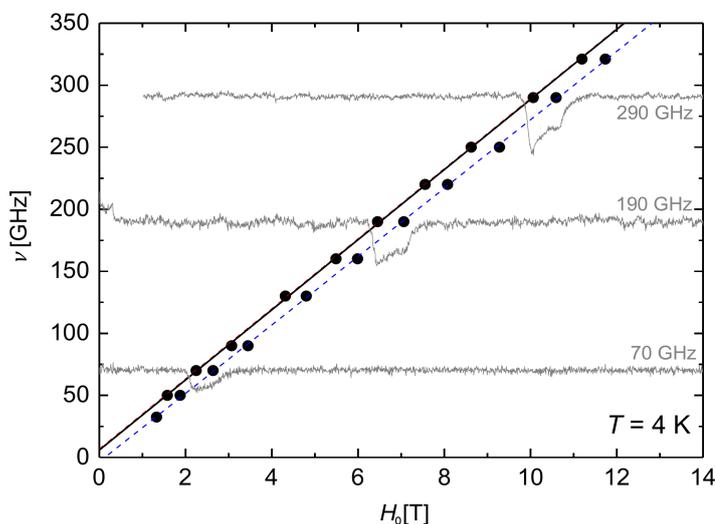


Abb. 4.5.: Auftragung der Resonanzfrequenz ν gegen das Magnetfeld H_0 des $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ -Komplexes bei einer Temperatur von 4 K (Schwarze Punkte). Die schwarze Linie simuliert die Frequenzabhängigkeit der Resonanz des Grundzustandes für ein zur magnetischen Vorzugsrichtung parallel angelegtes Magnetfeld H_0 .

Die RASSI-SO gekoppelten Zustände der CAS(7,7)-Wellenfunktion liefern einen isotropen g -Tensor mit $g = 2.00$ für jedes der beiden Gadolinium(III)-Ionen.

Die Nullfeldaufspaltungsmatrix kann in der Basis der sechzehn *ab initio* berechneten Spin-Eigenfunktionen des $^8S_{7/2}$ -Terms der beiden Gd^{3+} -Zentren aufgestellt werden (Tab. 4.3 & 4.4). Für Spins $S \geq 3/2$ nimmt der Nullfeldaufspaltungshamiltonian die in Gleichung 4.3 gegebene Form an. Der resultierende axiale Nullfeldaufspaltungsparameter

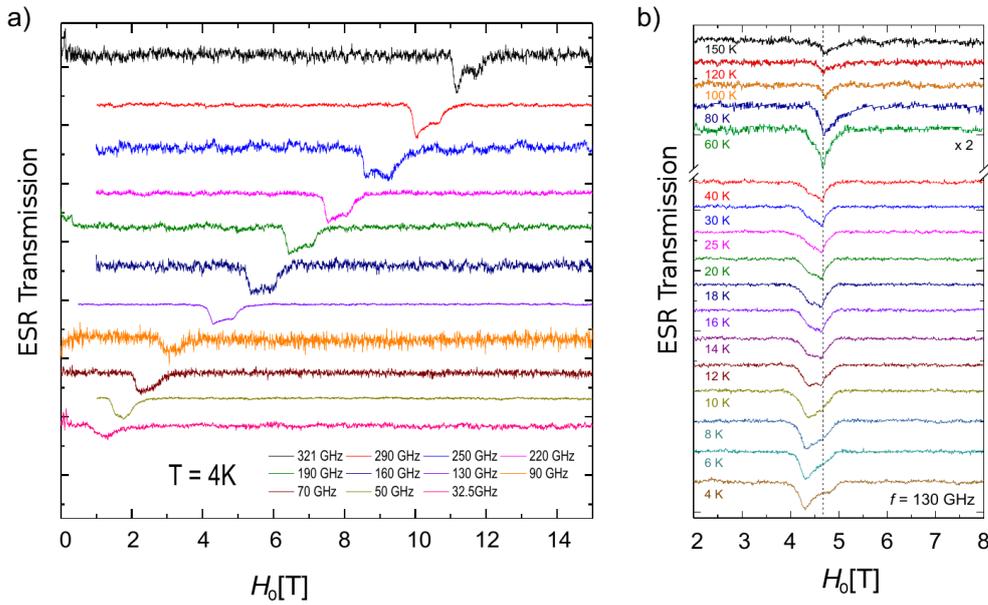


Abb. 4.6.: Auftragung der a) Frequenzabhängigkeit bei $T = 4 \text{ K}$ und b) Temperaturabhängigkeit bei $\nu = 130 \text{ GHz}$ der ESR-Spektren von $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$.

$D = 0.4698 \text{ cm}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit den ESR-Experimenten (Tab. 4.5). Zusätzlich wird der rhombische Nullfeldaufspaltungsparameter $E = -0.2071 \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

$$\hat{H}_{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (4.3)$$

Tab. 4.4.: *Ab initio* berechnete Nullfeldaufspaltungsmatrix in der Basis der 16 Spin-Eigenfunktionen der beiden Gd^{3+} -Zentren.

	$ -7/2\rangle$		$ -5/2\rangle$		$ -3/2\rangle$		$ -1/2\rangle$	
$\langle -7/2 $	-2.76593	0.00000	-0.49016	4.69614	2.93658	-0.94578	0.02351	0.03653
$\langle -5/2 $	-0.49016	-4.69614	3.59658	0.00000	-0.02027	0.29445	3.12106	-0.98152
$\langle -3/2 $	2.93658	0.94578	-0.02027	-0.29445	3.16881	0.00000	0.56788	-4.24914
$\langle -1/2 $	0.02351	-0.03653	3.12106	0.98152	0.56788	4.24914	-3.99946	0.00000
$\langle 1/2 $	-0.00144	-0.08199	0.05586	-0.07240	-0.01080	-0.01424	-0.01760	-0.00665
$\langle 3/2 $	-0.01529	-0.02255	0.01659	-0.01775	0.08373	-0.08838	0.01080	0.01424
$\langle 5/2 $	0.00799	0.00410	-0.03814	-0.00501	-0.01659	0.01775	0.05586	-0.07240
$\langle 7/2 $	-0.00492	0.00065	-0.00799	-0.00410	-0.01529	-0.02255	0.00144	0.08199

	$ 1/2\rangle$		$ 3/2\rangle$		$ 5/2\rangle$		$ 7/2\rangle$	
$\langle -7/2 $	-0.00144	0.08199	-0.01529	0.02255	0.00799	-0.00410	-0.00492	-0.00065
$\langle -5/2 $	0.05586	0.07240	0.01659	0.01775	-0.03814	0.00501	-0.00799	0.00410
$\langle -3/2 $	-0.01080	0.01424	0.08373	0.08838	-0.01659	-0.01775	-0.01529	0.02255
$\langle -1/2 $	-0.01760	0.00665	0.01080	-0.01424	0.05586	0.07240	0.00144	-0.08199
$\langle 1/2 $	-3.99946	0.00000	-0.56788	4.24914	3.12106	-0.98152	-0.02351	-0.03653
$\langle 3/2 $	-0.56788	-4.24914	3.16881	0.00000	0.02027	-0.29445	2.93658	-0.94578
$\langle 5/2 $	3.12106	0.98152	0.02027	0.29445	3.59658	0.00000	0.49016	-4.69614
$\langle 7/2 $	-0.02351	0.03653	2.93658	0.94578	0.49016	4.69614	-2.76593	0.00000

 Tab. 4.5.: Vergleich der experimentell und theoretisch ermittelten magnetischen und elektronischen Kenndaten des $[Gd_2(Bpmb)(OAc)_4]PF_6$ -Komplexes.

 † = *dc*-SQUID; * = ESR.

	experimentell	berechnet
$J [cm^{-1}]$	-0.065^\dagger	-0.100
g	$1.97^\dagger // 2.01^*$	2.00
$D [cm^{-1}]$	0.20^*	0.47

Die gute Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Daten für das Gd_2^{3+} -Derivat ermöglichen eine Analyse der elektronischen Struktur der Gadolinium(III)-Ionen mit einem hohen Grad an Gewissheit.

Die Gestalt der Wellenfunktionen des Grundzustand-Kramers-Dubletts des $^8S_{7/2}$ -Terms unterscheidet sich bei den Gd^{3+} -Ionen deutlich. Für das achtfach koordinierte *Gd1* sind die beiden größten Beiträge mit den absoluten Gewichtungskoeffizienten $0.74|\pm 7/2\rangle + 0.31|\pm 3/2\rangle$. Für das neunfach koordinierte *Gd2* wird $0.64|\pm 1/2\rangle + 0.26|\pm 3/2\rangle$ erhalten. Das einfach überdachte antiprismatische Koordinationspolyeder stabilisiert in einem isotropen Gd^{3+} -Ion den hohen m_J -Zustand, während der dreieckige Dodekaeder zur Stabilisierung der geringen $|\pm 1/2\rangle$ -Komponente führt.

4.1.2. $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

Die zusätzlichen Elektronen der $4f^9$ Elektronenkonfiguration des Dy^{3+} verhindern ein großteiliges Löschen des Bahnmomentes, wie bei Gd^{3+} , und führen zu einer wesentlich komplexeren elektronischen Grundstruktur. Es ergibt sich ein ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandsterm, dessen große Aufspaltung durch Spin-Bahn-Effekte dominiert ist. Somit ist der Grundzustandsspin $S = 15/2$ nicht als gute Quantenzahl anzusehen und Gleichung 4.1 kann nicht zur Annäherung der magnetischen Daten verwendet werden. Diese Problematik setzt sich in der ESR-Spektroskopie fort. Da das Anlegen eines Magnetfeldes die Zeeman-Aufspaltung der Kramers-Dubletts des Grundzustand- J -Termes zur Folge hat, resultiert eine hohe Anzahl energetisch gering aufgespaltener Zustände, wodurch keine eindeutige Resonanz des Grundzustandes identifiziert werden kann. Zusätzlich zu den magnetischen Daten aus *ac*- und *dc*-SQUID Messungen stehen optische Elektronenspektren aus MCD-Messungen zur Verfügung. ^[101, 105]

Mark Riley *et al.* (*University of Queensland, Brisbane*) führten eine Ligandenfeldanalyse der $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ -Verbindung auf Basis der MCD-Spektren durch. ^[101, 105] Für ein Dy^{3+} -Ion in C_1 -Symmetrie müssen 27 unabhängige Ligandenfeldparameter an die experimentell bestimmten Energieübergänge angepasst werden. Für eine dinukleare Verbindung ergeben sich unter Berücksichtigung der atomaren Terme $(19 + 2 \times 27) = 73$ Parameter. Um die Komplexität des Systems zu reduzieren sind die 19 atomaren Terme aus Messungen bei 4 K von Dy^{3+} in LaCl_3 -Kristallen unverändert entnommen. ^[110] Desweiteren wird die Wechselwirkung zwischen beiden Metallionen vernachlässigt und das MCD-Spektrum als eine Überlagerung zweier mononuklearer Komplexe betrachtet. Auf Basis dieser Näherungen können die in Tabelle 4.8 gegebene Energieaufspaltung und Komponenten des g -Tensors beider Ionen erhalten werden.

Die *ab initio*-Rechnungen werden für die beiden magnetischen Zentren separat durchgeführt, sodass in einem ersten Schritt die lokalen magnetischen Eigenschaften berechnet werden (Kap. 3.4). Hierzu wird das jeweils andere magnetische Zentrum durch ein Lutetium(III)-Ion substituiert, da die Differenz des ionischen Radius zum Dysprosium(III)-Ion geringer ist als der eines Lanthan(III)-Ions. Die verwendete Basis der CAS(9,7)-Wellenfunktion ist analog der des $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ -Komplexes (Tab. 4.6). Für neun Elektronen in sieben Orbitalen werden spektroskopisch 21 Sextett, 224 Quartett und 490 Dublett-Terme erwartet. ^[108] Diese müssen nicht alle als statische Punkte der unterschiedlichen Multiplizitäten einer (9,7)-Wellenfunktion berücksichtigt werden und es genügt eine geringere Anzahl an *roots* für eine Beschreibung des Grundzustand- J -Termes. Die CAS(9,7)-Wellenfunktionen sind für jeweils 21 Sextetts, 100 Quartetts und 100 Du-

blets optimiert. Die Wechselwirkung zwischen den Zuständen unterschiedlicher Multiplizität ist mit 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts durch das RASSI-Modul berücksichtigt. Die 50 energetisch niedrigsten Zustände der Quartett- und Dublett-Zustände sind bedacht worden, da sie erwartungsgemäß den größeren Einfluss auf die Gestalt des Grundzustandstermes haben, im Vergleich zu ihren energetisch höheren Analoga.

Die CAS(9,7)-Wellenfunktion der Sextetts liefert, die in Tabelle 4.7 gegebenen, 18 niedrigsten Energien für das $Dy2$ -Zentrum. Die Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durch RASSI-SO führt zu der von einem Kramers-Ion erwarteten Aufspaltung (Tab. 4.7). Die ersten 16 Zustände bilden den ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandsterm und die Zustände 17 und 18 verdeutlichen die Energieaufspaltung zum angeregten Term.

Tab. 4.6.: Zur Berechnung der CASSCF-Wellenfunktion von $[Dy_2(Bpmb)(OAc)_4]PF_6$ verwendete Basissätze.

Atomtyp	Basissatz	Basisfunktionen
Dy^{3+} , Lu^{3+}	ANO-RCC-VTZP	8s7p5d3f2g1h
C, N, O	ANO-RCC-VTZ	4s3p2d
H	ANO-RCC-VDZP	2s1p

Sowohl die Ligandenfeldanalyse, als auch der *ab initio* Ansatz müssen auf eine Vielzahl von Näherungen zurückgreifen, um die Beschreibung eines einzelnen magnetischen Lanthanidzentrums zu ermöglichen. Die Übereinstimmung der völlig unabhängig voneinander erhaltenen elektronischen Struktur beider Ionen ist dennoch als akzeptabel zu bezeichnen (Tab. 4.8 & 4.9). Die Voraussetzung zur Betrachtung magnetischer Eigenschaften ist ein möglichst exakter ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandsterm. Somit können effektive Operatoren zur Ermittlung elektronischer und magnetischer Kenndaten eingesetzt werden. Die vorliegende *ab initio* Methodologie ist jedoch ungenügend um ein vollständiges MCD-Spektrum nachzubilden. Eine theoretische Möglichkeit ist, die CASSCF-Wellenfunktion durch die Berücksichtigung expliziter Anregungen mittels DDCI^[96] oder CIS(D)-Methoden zu verbessern.^[97] Insbesondere einfache Anregungen (*single excitations*) spielen zur Beschreibung elektronischer Spektren eine hervorgehobene Rolle. Dies erfordert jedoch einen immensen Bedarf an technischen Ressourcen und Zeit.

Für jedes der Kramers-Dubletts wird der effektive Operator der Zeeman-Wechselwirkung für einen Pseudospin von $S = 1/2$ erhalten. Die Komponenten des g -Tensors sind in Tabelle 4.9 aufgeführt. Beide Zentren zeigen starke axiale Anisotropie im Grundzustand-Kramers-Dublett. Die g_x und g_y Komponenten von $Dy2$ sind jedoch nennenswert höher

Tab. 4.7.: Energien der CAS(9,7)-Wellenfunktion der Spinmultiplizität $S = 6$ und der RASSI-SO gekoppelten 21 Sextett-, 50 Quartett- und 50 Dublett-*roots* des $Dy2$ -Zentrums. Verwendeter Basissatz gemäß Tabelle 4.6

Zustand	<i>spin-free</i> [cm^{-1}]	RASSI-SO [cm^{-1}]
1	0.000	0.000
2	43.491	0.000
3	59.493	47.380
4	90.130	47.380
5	202.613	101.130
6	232.209	101.130
7	243.816	135.012
8	339.403	135.012
9	354.586	190.559
10	408.169	190.559
11	422.067	227.811
12	7582.297	227.811
13	7597.546	250.966
14	7665.593	250.966
15	7677.764	308.520
16	7696.227	308.520
17	7733.489	3658.248
18	7753.314	3658.248

als die des $Dy1$ -Zentrums. Dieser Trend verstärkt sich bei den angeregten Kramers-Dubletts zunehmend. Die beiden äußeren Spalten bilden den Winkel der Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes des Grundzustand-Kramers-Dubletts KD1 und den jeweiligen angeregten Kramers-Dubletts (Abb. 4.7). Die starke Varianz in der Orientierung der unterschiedlichen magnetischen Momente deutet auf eine große rhombische Komponente des Ligandenfeldes hin. Für ein stark axiales Ligandenfeld ist zu erwarten, dass die magnetischen Momente des Grund-Kramers-Dubletts und der angeregten Kramers-Dubletts die gleiche Vorzugsrichtung aufweisen. Gegenwärtige Forschungsergebnisse deuten darauf hin, dass diese mangelnde Kollinearität einen Orbach-Relaxationspfad ermöglicht, der für einen SMM nicht wünschenswert ist. ^[43,111]

Tab. 4.8.: Energieaufspaltung und Komponenten des g -Tensors der Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandsterms der beiden Dy^{3+} -Ionen auf Basis der Ligandenfeldbe-
trachtung der MCD-Spektren. Die Analyse wurde von Mark Riley *et al.* (*University of Queensland, Brisbane*) durchgeföhrt. ^[101] 19 Atomare Terme sind unver-
ändert aus [110] übernommen und die Wechselwirkung zwischen den Zentren ist vernachlässigt.

Kramers- Dublett	Energie [cm^{-1}]			Dy1	Dy2
	Dy1	Dy2			
1	0.0	0.0	g_x	0.344	0.071
			g_y	0.498	2.407
			g_z	19.348	15.739
2	38.8	43.7	g_x	0.287	0.254
			g_y	0.421	1.153
			g_z	17.634	12.113
3	105.2	81.5	g_x	0.753	3.239
			g_y	7.303	4.288
			g_z	11.745	9.241
4	148.9	135.2	g_x	0.700	1.200
			g_y	6.808	2.829
			g_z	9.319	10.273
5	265.2	213.8	g_x	1.985	1.316
			g_y	5.733	3.426
			g_z	11.845	14.482
6	325.2	309.5	g_x	2.221	0.025
			g_y	6.532	5.240
			g_z	9.520	10.381
7	416.8	362.3	g_x	0.293	2.869
			g_y	2.250	4.658
			g_z	16.399	10.886
8	498.2	431.9	g_x	0.978	0.123
			g_y	1.256	0.898
			g_z	18.734	16.752

Tab. 4.9.: *Ab initio* berechnete Energien, g -Tensoren und Winkel zwischen den Orientierungen der magnetischen Momente der Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandsterms der beiden Dy^{3+} -Ionen. Spin-Bahn-Effekte zwischen 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts von CAS(9,7)-Wellenfunktionen sind berücksichtigt. Verwendeter Basissatz gemäß Tabelle 4.6.

Kramers-Dublett	Energie [cm^{-1}]				$\angle(KD1-Dy-KDX)[^\circ]$		
	Dy1	Dy2		Dy1	Dy2	Dy1	Dy2
1	0.00	0.00	g_x	0.0513	0.1523	0.0	0.0
			g_y	0.0807	0.1785		
			g_z	19.6774	19.5093		
2	82.68	47.38	g_x	0.0105	0.1085	81.3	47.8
			g_y	0.2256	0.2098		
			g_z	17.9927	19.3994		
3	126.35	101.13	g_x	1.0239	2.2305	133.7	17.5
			g_y	2.1238	3.2754		
			g_z	14.5144	13.0475		
4	168.99	135.01	g_x	2.3042	9.5218	85.9	23.5
			g_y	3.6608	8.1274		
			g_z	12.5689	2.3023		
5	190.31	190.56	g_x	2.4158	1.6465	84.1	68.3
			g_y	5.6653	3.9979		
			g_z	9.1808	10.9756		
6	244.02	227.81	g_x	1.9934	1.8470	96.3	80.5
			g_y	2.8726	5.7434		
			g_z	13.4074	10.9760		
7	292.39	250.97	g_x	0.4709	0.9296	101.3	98.0
			g_y	0.5829	1.9883		
			g_z	18.5805	15.3747		
8	505.78	308.52	g_x	0.0087	0.2281	58.8	83.7
			g_y	0.0115	0.6409		
			g_z	19.7885	18.2012		

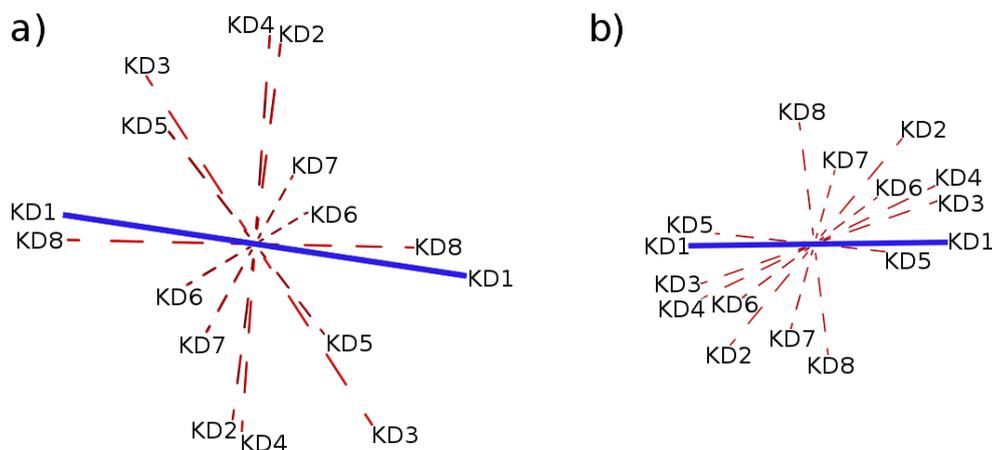


Abb. 4.7.: Auftragung der Vorzugsrichtung der magnetischen Momente der acht Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes für a) $Dy1$ und b) $Dy2$. Die große Varianz in der Orientierung der Achsen spricht für eine mangelnde Axialität der Zustände.

Eine Entfaltung der RASSI-gekoppelten Wellenfunktion in Einheiten der erweiterten Stevens-Operatoren untermauert die Vermutung des nicht-axialen Ligandenfeldes, die sich in der transversalen Komponente des g -Tensors niederschlägt. ^[55] Die Entfaltung der Wellenfunktion erfolgt durch das SINGLE_ANISO-Modul und der erhaltene Ligandenfeld-Hamiltonian reproduziert 97.39% des Energiespektrums (Gl. 4.4). ^[35]

Durch die lokale C_1 -Symmetrie können die üblichen Konventionen bezüglich der Hauptquantisierungsachse nicht befolgt werden. Die Interpretation der Stevens-Parameter behält jedoch auch in nicht-axialen Systemen ihre Gültigkeit. ^[112] Die erhaltenen Parameter nehmen je nach Orientierung der Hauptquantisierungsachse unterschiedliche Werte an, was jedoch keinen Einfluss auf die resultierenden Eigenwerte des LF-Hamiltonian hat. Es existiert eine unendliche Anzahl unterschiedlicher Kombinationen gleicher Energie. Die z -Achse wird entlang der Vorzugsrichtung des magnetischen Moments des Grundzustand-Kramers-Dubletts gewählt. Die Axialität des Grundzustandes ist die Folge der Störung eines nahegelegenen Ligandendonatoms.

Die nicht zu vernachlässigenden Parameter mit ungeraden q -Werten deuten auf eine schwache Axialität des Ligandenfeldpotentials hin (Tab. 4.10). Dies bestätigt die Komponenten des g -Tensors, sowie die geringe energetische Aufspaltung der m_J -Zustände des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes, als auch die große Streuung bei der Orientierung der magnetischen Momente angeregter Kramers-Dubletts (Abb. 4.7).

Tab. 4.10.: Ligandenfeld-Parameter zur Beschreibung der Aufspaltung des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes (Gl. 4.4). Die 27 unabhängigen Stevens-Parameter werden durch Entfaltung der RASSI-Wellenfunktion mittels SINGLE_ANISO erhalten. ^[35,55]

k	q	Dy1	Dy2	k	q	Dy1	Dy2
2	-2	0.7328	-0.1831	6	-6	-0.0001	0.0003
2	-1	0.2712	-0.8008	6	-5	-0.0002	-0.0001
2	0	-0.9308	-1.2439	6	-4	0.0000	0.0001
2	1	-3.1739	-1.4246	6	-3	0.0001	0.0002
2	2	2.4380	-0.3916	6	-2	0.0000	0.0001
4	-4	0.0084	-0.0084	6	-1	0.0001	0.0002
4	-3	0.0018	-0.0134	6	0	0.0000	0.0000
4	-2	-0.0089	-0.0034	6	1	0.0001	0.0000
4	-1	-0.0068	-0.0100	6	2	-0.0002	0.0000
4	0	-0.0058	-0.0003	6	3	-0.0002	0.0001
4	1	0.0097	0.0058	6	4	0.0001	0.0001
4	2	0.0116	-0.0031	6	5	-0.0009	0.0004
4	3	-0.0358	-0.0409	6	6	0.0001	0.0001
4	4	0.0137	0.0054				

$$\hat{H}_{LF} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k,k} B_k^q \hat{O}_k^q \quad (4.4)$$

Eine zusätzliche Problematik wird in Abbildung 4.8 deutlich. Trotz des axialen Charakters der Grundzustand-Kramers-Dubletts beider Zentren sind die magnetischen Achsen deutlich unterschiedlich orientiert. Während die Vorzugsrichtung von $Dy1$ auf den Phenolatsauerstoff O_{ph} deutet, ist $Dy2$ auf das Zentrum der O_{ac}^7 und O_{ac}^8 bindenden Acetatdonoren gerichtet. Dies stellt insofern ein Problem dar, dass die Magnetisierung der Probe entlang unterschiedlicher Vorzugsrichtungen für beide Ionen erfolgt. Die resultierende totale magnetische Vorzugsrichtung ist nicht entlang einer Achse, sondern in einer Ebene orientiert. Dies erlaubt Spin-Phonon-Übergänge innerhalb des Austausch-Grundzustandes des dinuklearen Systems, wodurch mit einer schnellen Relaxation der Magnetisierung über Orbach-Prozesse gerechnet werden kann. ^[21,22,43,113] Es sind sehr wenige Ausnahmen, ausschließlich mononuklearer Verbindungen, mit *easy plane* Magnetismus bekannt, die eine langsame Relaxation aufweisen. ^[114]

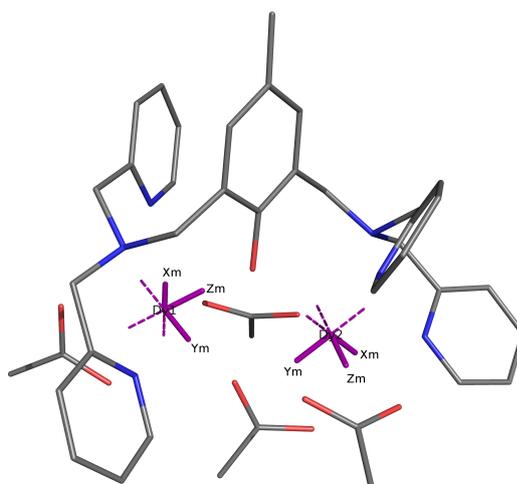


Abb. 4.8.: Darstellung der magnetischen Achsen des Grundzustand-Kramers-Dubletts des $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ -Komplexes.

Die Wechselwirkung der beiden magnetischen Zentren wird über das Lines-Modell berücksichtigt (Kap. 2.5.5). Hierzu wird die Austauschmatrix in der Basis von vier Funktionen pro Zentrum erstellt. Dies entspricht der Wechselwirkung der zwei energetisch niedrigsten Kramers-Dubletts beider Ionen. In dieser Basis kann die χT gegen T Auftragung der magnetischen dc -Messungen simuliert werden (Abb. 4.9a). Desweiteren kann eine qualitative Einsicht, bezüglich der Gestalt der Anisotropiebarriere gewonnen werden (Abb. 4.9b).

Das $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ -Derivat weist eine schwach antiferromagnetische Wechselwirkung von $J = -1.2 \text{ cm}^{-1}$ auf. Die antiferromagnetische Natur der Wechselwirkung ist in Einklang mit den Resultaten für $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$. Für die Wechselwirkung zweier Dysprosium(III)-Ionen resultieren vier Austauschzustände, da jeweils zwei Kramers-Dubletts miteinander interagieren. Die Zahlenwerte an den Pfeilen, welche die Austauschzustände in Abbildung 4.9 verbinden, geben einen qualitativen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit des Relaxationspfades. Es handelt sich um die verbindenden magnetischen Momente der jeweiligen Zustände. Bemerkenswert ist der große Wert $\langle 1, -1 | \mu | 2, +1 \rangle$, der die diagonalen Zustände verbindet. Dies entspricht einem Orbach-Relaxationspfad und ist in Übereinstimmung mit dem zuvor gewonnen Eindruck, der nicht-Kollinearität der magnetischen Vorzugsrichtungen (*easy plane magnetism*).

Die geringe Energieaufspaltung der Austauschzustände von weniger als einer Wellenzahl,

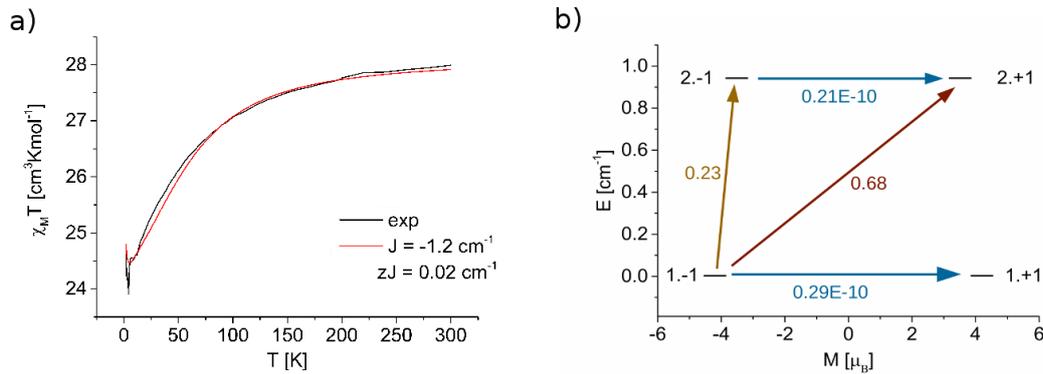


Abb. 4.9.: a) Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$. Experimentelle Daten sind als schwarze und die Simulation durch eine rote Linie dargestellt. Die Simulation ergibt sich durch den Lines-Hamiltonian in der Basis *ab initio* berechneter Wellenfunktionen (Kap. 2.5.5). b) Auftragung der resultierenden Austauschzustände zwischen den zwei energetisch niedrigsten Kramers-Dubletts bei der Dy^{3+} -Ionen. Die Zahlen an den Pfeilen geben einen qualitativen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit des Relaxationspfades. Größere Zahlen entsprechen einem größeren verbindenden magnetischen Moment zwischen den Austauschzuständen ($(|\mu_x| + |\mu_y| + |\mu_z|)/3$).

sowie die nicht-Kollinearität der magnetischen Achsen beider Ionen deuten auf eine sehr schnelle Relaxation der Magnetisierung hin. Diese Annahme wird durch *ac*-SQUID Daten bestätigt, da kein Maximum oberhalb von 1.8 K detektiert werden kann. Somit ist keine Quantifizierung der Relaxationsbarriere möglich, da diese unterhalb der Auflösungsgrenze des Gerätes liegt (Abb. 4.10).

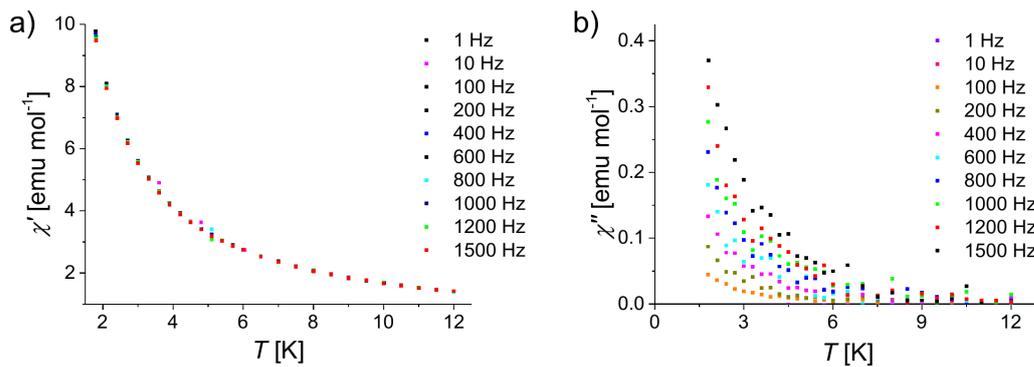


Abb. 4.10.: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ bei variabler Frequenz. ^[101, 105]

4.1.3. Schlussbetrachtung

Die detaillierte theoretische Betrachtung der beiden homodinuklearen 4f-Verbindungen $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ und $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ ist in Einklang mit der Vielzahl diverser experimenteller Daten.

Die isotrope elektronische Struktur beider Gd^{3+} -Ionen ($g = 2.00$), sowie deren Wechselwirkung untereinander ($J = -0.1 \text{ cm}^{-1}$, $D = 0.47 \text{ cm}^{-1}$) ist hinreichend genau quantifiziert worden. Die Wechselwirkung der Dy^{3+} -Ionen ist ebenso antiferromagnetischer Natur ($J = -1.2 \text{ cm}^{-1}$). Die unterschiedlichen Koordinationspolyeder der magnetischen Zentren sind das Resultat verschiedener Koordinationszahlen. *Ln1* weist eine Koordinationszahl von neun auf, die zu einem einfach überdachten verzerrten Antiprisma führt. Die Koordinationszahl acht bildet für *Ln2* einen dreieckigen Dodekaeder. Der symmetrische HBpmb-Ligand ist nicht in der Lage die anspruchsvolle Koordinationssphäre der Lanthanidionen abzusättigen, was in divergent-koordinierten Acetatdonoren und somit asymmetrischen Koordinationsgeometrien resultiert. Es konnte gezeigt werden, dass sich hierdurch drastisch unterschiedliche Ligandenfelder ergeben, was wiederum zu einer nicht-Kollinearität der magnetischen Achsen in $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$ führt. Dies begünstigt einen Orbach-Relaxationspfad der Magnetisierung, was quantitativ belegt werden konnte.

Das *Dy1*-Ion, in einfach überdachter verzerrter antiprismatischer Symmetrie, zeigt eine vielversprechende Tendenz. Die Energieaufspaltung des Grundzustand-Kramers-Dubletts zum ersten angeregten Kramers-Dublett ist doppelt so groß wie bei *Dy2* und die Anisotropie der Komponenten des g -Tensors stärker ausgeprägt.

Um die magnetische Anisotropie der Zentren zu steigern ist ein stark axiales Ligandenfeld nötig. ^[73] Diese Voraussetzung kann der HBpmb Ligand in Verbindung mit Koliganden nicht erfüllen. Eine Verbesserung könnte erzielt werden, indem vier Stickstoffdonoren und vier Sauerstoffdonoren in zwei Ebenen ober- und unterhalb des magnetischen Zentrums koordinieren. Somit kann eine klare Vorzugsrichtung der Magnetisierung und ein axiales Ligandenfeld erreicht werden. Generell ist fraglich, ob Stickstoffdonoren in der Lage sind ein hinreichend starkes Ligandenfeld für Lanthanidionen zu erzeugen, wodurch die prinzipielle Tauglichkeit des HBpmb-Liganden in Frage gestellt werden kann.

Von einem stark axialen Ligandenfeld kann erwartet werden, dass die Energieaufspaltung des Grundzustand-Kramers-Dubletts zum ersten angeregten Kramers-Dublett mindestens 100 Wellenzahlen beträgt. Desweiteren folgt eine ausgeprägte Anisotropie der Komponenten des g -Tensors und eine geringe Divergenz in der Ausrichtung der magnetischen Momente der Kramers-Dubletts des Grundzustand- J -Terms. Durch die ausgeprägte Ani-

sotropie der Lanthanidionen dominiert die dipolare Wechselwirkung den Austausch der magnetischen Zentren in dinuklearen Verbindungen. Es ist von besonderer Wichtigkeit, dass beide Zentren identische Koordinationsgeometrien erfahren, wodurch die Kollinearität der magnetischen Vorzugsrichtungen gegeben ist. Hierdurch können Spin-Phonon-Relaxationspfade unterdrückt werden. ^[21, 22, 43, 113]

4.2. 3d-4f-Verbindungen

Die Grundidee mehrkerniger 3d-4f-Verbindungen besteht darin, die hohe Einzelionenanisotropie eines Lanthanidions mit der langsamen Relaxation der Magnetisierung von Übergangsmetallkomplexen zu kombinieren. Bis zu Beginn der 2000er Jahre zeigten sich wenige Fortschritte auf diesem Forschungsgebiet. Die meisten Verbindungen basierten auf Schiff-Base Liganden und Kupfer(II).^[115] Erst die konzeptionelle Verbesserung kompartimentalisierter Ligandensysteme brachte den gewünschten Durchbruch. Eine Bindungstasche ist sauerstoffreich und nutzt die Oxophilie der Lanthanidionen. Die andere Koordinationsstelle basiert zumeist auf Stickstoffdonoren, sodass eine gezielte Bindung der Übergangsmetalle erreicht wird. Eine gute Übersicht bietet *Review* [116] und Referenz [117], sowie die darin enthaltenen Verweise.

Dieser Verbindungstypus ist von besonderem Interesse, da die Wechselwirkung zweier elektronisch grundverschiedener Metallionen untersucht werden kann.

Die vorliegenden Verbindungen wurden von Dr. Michael Großhauser im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert.^[105] Es handelt sich um dinukleare Derivate auf Basis des 6,6',6'',6'''-(1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetrayl)tetrakis(methylen)-tetrakis(2-methoxy-4-methylphenol) Liganden (H_4L^{cyc} ; Abb. 4.11). Der oktaedrate Ligand verbrückt ein Dysprosium(III)-Ion mit einem Cobalt(II), beziehungsweise Nickel(II), über zwei Phenolatsauerstoffe. Das Übergangsmetallion weist in der stickstoffhaltigen Bindungstasche eine verzerrt oktaedrische Symmetrie auf (Abb. 4.12b & 4.17b). Die Koordinationssphäre des Dysprosium(III) wird mit zwei orthoständigen Methoxygruppen, zwei Pivalinsäuren (piv) und einem Wassermolekül abgesättigt. Eine der Pivalinsäuren bindet terminal an das Dysprosium(III)-Zentrum, wodurch eine Koordinationszahl von acht erhalten wird.

Die Bindungsmodi des $[Ni(Dy(piv)_2(OH_2))H_2L^{cyc}]^{+-}$ und $[Co(Dy(piv)_2(OH_2))H_2L^{cyc}]^{+-}$ Derivats unterscheiden sich am Dysprosium(III)-Ion (Abb. 4.12a & 4.17a).

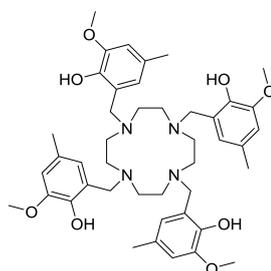


Abb. 4.11.: Strukturformel des H_4L^{cyc} Liganden.

4.2.1. $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$

Das Nickel(II)-Ion befindet sich in der präorganisierten Bindungstasche mit vier Stickstoff- und zwei cis-ständigen Sauerstoffdonoren in verzerrt oktaedrischer Symmetrie (Abb. 4.12). Das Dysprosium(III)-Zentrum ist von acht Sauerstoffdonoren koordiniert, die eine einfach überdachte pentagonale Bipyramide bilden. Die Phenolatsauerstoffatome μ_2 -O1 und μ_2 -O2 verbrücken beide Metallionen. Die Koordinationssphäre des Dysprosium(III)-Ions wird mit einem Wassermolekül und zwei Pivalinaten vervollständigt. Der η^1 -piv Donor O6 ist terminal in der Metall-Metall-Verbindungsachse koordiniert. Die Sauerstoffatome O4 und O5 des η^2 -piv Koliganden bilden mit dem Wassermolekül und den beiden Methoxydonoren O3 und O7 eine pentagonale Grundfläche. Die Metall-Metall-Distanz beträgt 3.56 Å (Tab. 4.11).

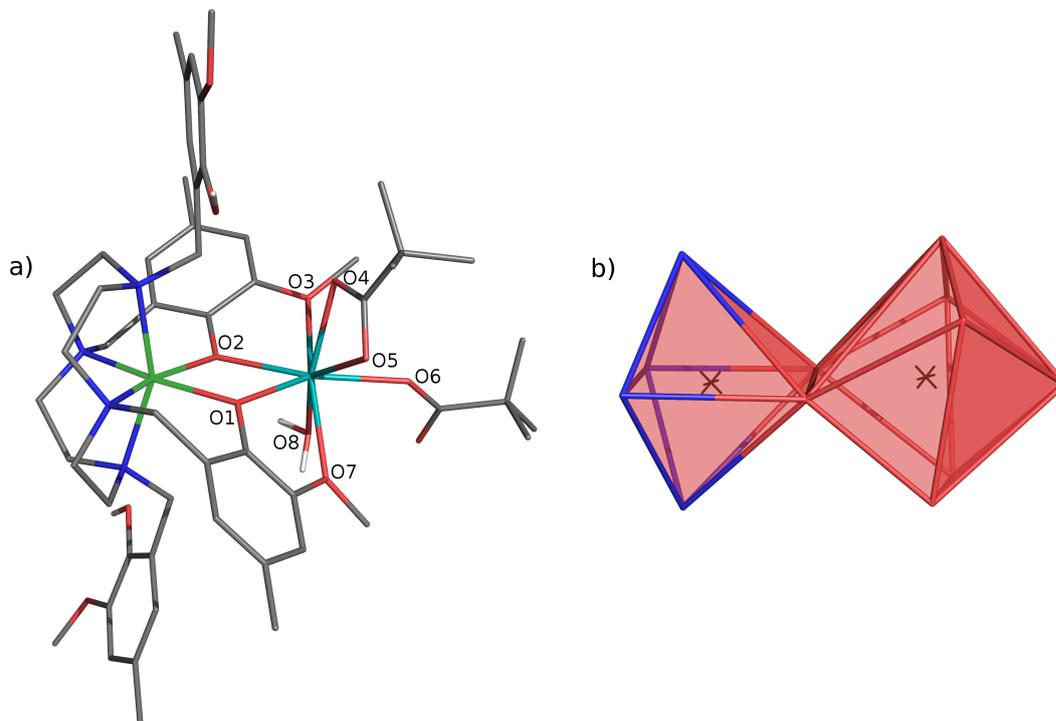


Abb. 4.12.: a) Kristallstruktur des Komplexkations $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$. Stickstoff (blau); Sauerstoff (rot); Nickel(II) (grün); Dysprosium(III) (cyan). Unpolare Wasserstoffatome wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit entfernt. b) Koordinationspolyeder der Metallionen.

Tab. 4.11.: Ausgewählte Kristallstrukturdaten des $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ Komplexes.

	d in [Å]		\angle in [°]
Ni-Dy	3.561	Ni-O1-Dy	111.23
Ni-N̄	2.244	Ni-O2-Dy	111.23
Ni-O1	2.070	O1-Dy-O2	67.66
Ni-O2	2.127	O1-Ni-O2	74.57
Dy-O1	2.244	O2-Dy-O4	99.81
Dy-O2	2.322	O2-Dy-O5	134.29
Dy-O3	2.479		
Dy-O4	2.341		
Dy-O5	2.488		
Dy-O6	2.275		
Dy-O7	2.444		
Dy-O8	2.322		

Zur Optimierung der CASSCF-Wellenfunktion werden alle Atome durch *Double- ζ* Basissätze (ANO-RCC-VDZP) beschrieben.^[99] Der bekannte Ansatz der diamagnetischen Substitution erfordert ein Ersetzen des Nickel(II)-Ions durch ein Zink(II), sowie Dysprosium(III) durch Lutetium(III) (Kap. 3.4).

Für die $3d^8$ -Elektronenkonfiguration eines Nickel(II)-Ions resultieren drei Singulett-Terme (1S , 1D , 1G) und zwei Triplett-Terme (3P , 3F).^[108] Unter Beachtung der Entartung der Terme werden für die Singulett-CAS(8,5)-Wellenfunktion 15 *roots* und für die Triplett-CAS(8,5)-Wellenfunktion zehn *roots* berücksichtigt. Das RASSI-Modul erlaubt ein Mischen der Terme unterschiedlicher Multiplizität und berechnet die Spin-Bahn-gekoppelten Zustände.^[100]

Der erwartete Triplett-Grundzustand eines Nickel(II)-Ions wird in guter Genauigkeit erhalten und die Aufspaltung innerhalb des Grundzustandtermes beträgt etwa 8 cm^{-1} (Tab. 4.12). Hierdurch resultieren die axialen und rhombischen Anisotropieparameter $D = -7.40 \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0.87 \text{ cm}^{-1}$. Die Komponenten des g -Tensors bestätigen die nahezu isotrope elektronische Struktur die für ein Nickel(II)-Ion in oktaedrischer Symmetrie üblich ist.

Tab. 4.12.: Elektronische Grundstruktur des $[\text{Ni}(\text{Lu}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ -Komplexes in ANO-RCC-VDZP-Basis einer RASSI-SO gekoppelten CAS(8,5)-Wellenfunktion. Die Gesamtheit aller spektroskopischen Zustände ist berücksichtigt. Komponenten des g -Tensors und Anisotropieparameter für den Triplett-Grundzustand durch das SINGLE_ANISO-Modul der MOLCAS Suite. [35]

Zustand	Energie [cm^{-1}]	g -Tensor und Anisotropieparameter	
1	0.00	g_x	2.30
2	1.74	g_y	2.31
3	8.27	g_z	2.36
4	6457.19	D	-7.40 cm^{-1}
5	6578.22	E	0.87 cm^{-1}
6	6703.46		

Es werden alle 21 Sextett-Terme und die jeweils 50 energetisch niedrigsten der 224 Quartett- und 490 Dublett-Terme der $4f^9$ -Elektronenkonfiguration des Dysprosium(III)-Ions berücksichtigt. Die Aufspaltung in entartete Dublett-Zustände, die für ungerade Elektronenkonfigurationen gilt, wird vom RASSI-Modul exakt reproduziert (Tab. 4.13). Durch die effektive Hamiltonian-Theorie können die Komponenten des g -Tensors in der Pseudospin-Basis der Dublett-Zustände berechnet werden. Die große Axialität der beiden energetisch niedrigsten Kramers-Dubletts wird deutlich. Die transversalen Komponenten g_x und g_y sind deutlich kleiner als die g_z -Komponente. Die Vorzugsrichtung der magnetischen Momente dieser Kramers-Dubletts variiert um 7.6° . Desweiteren ist die Energieaufspaltung mit 235 cm^{-1} als hoch einzuschätzen. Diese drei Kenndaten liefern einen Hinweis, der auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung des Systems hindeuten kann. Die geringe transversale Komponente des g -Tensors verhindert Tunneling-Effekte der Magnetisierung. [3] Eine Kollinearität der Vorzugsrichtungen der magnetischen Momente verschiedener Kramers-Dubletts deutet qualitativ auf die Hemmung des Orbach-Relaxationspfades hin. [43,111] Eine hohe Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand erschwert die thermische Anregung.

Den Hauptanteil der Grundzustandswellenfunktion bildet der $|\pm \frac{15}{2}\rangle$ -Zustand mit einer geringen Beimischung des angeregten $|\pm \frac{11}{2}\rangle$ -Zustandes. Die Wellenfunktion des ersten angeregten Zustandes wird von der $|\pm \frac{13}{2}\rangle$ -Komponente dominiert. Die starke Stabilisierung des $|\pm \frac{15}{2}\rangle$ -Termes deutet auf eine ausgeprägte axiale Komponente des Ligandenfeldes hin, da das elektronische Quadrupolmoment des $|\pm \frac{15}{2}\rangle$ -Zustandes die Form eines gestauchten Rotationsellipsoides hat. [73]

4. Dinukleare Verbindungen

Tab. 4.13.: Energien und g -Tensoren von drei der acht Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes des Dy^{3+} -Ions in ANO-RCC-VDZP-Basis einer RASSI-SO gekoppelten CAS(9,7)-Wellenfunktion. Berücksichtigt sind alle 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts. In der äußeren Spalte sind die absoluten Koeffizienten einzelner m_J -Komponenten der RASSI-gekoppelten Wellenfunktion gegeben.

KD	Energie [cm^{-1}]	g_x	g_y	g_z	$\angle(KD1-Dy$ -KDX) [$^\circ$]	Koeffizienten der m_J -Komponenten der WF
1	0	0.0079	0.0116	19.7537	-	$0.99 \pm \frac{15}{2}\rangle; 0.14 \pm \frac{11}{2}\rangle$
2	235	0.0588	0.0679	16.4163	7.6	$0.90 \pm \frac{13}{2}\rangle; 0.36 \pm \frac{9}{2}\rangle$
3	343	1.3593	1.7544	13.0421	20.7	$0.77 \pm \frac{11}{2}\rangle; 0.48 \pm \frac{7}{2}\rangle$

Abbildung 4.13 verdeutlicht die Orientierung der lokalen magnetischen Achsen Z_M der Nickel(II)- und Dysprosium(III)-Zentren. Zu Beachten ist die geringe Anisotropie des Nickel(II)-Ions, was in einem geringen magnetischen Moment entlang dieser Vorzugsrichtung resultiert ($g_x = 2.30$, $g_y = 2.31$, $g_z = 2.36$). Das ungequenchte magnetische Moment des Dysprosium(III)-Ions beträgt $9.88 \mu_B$. Die Achsen weichen um weniger als 5° voneinander ab. Diese Kollinearität führt zu einem verstärkenden Effekt entlang der totalen Z_M -Achse der Verbindung (*easy axis magnetism*).

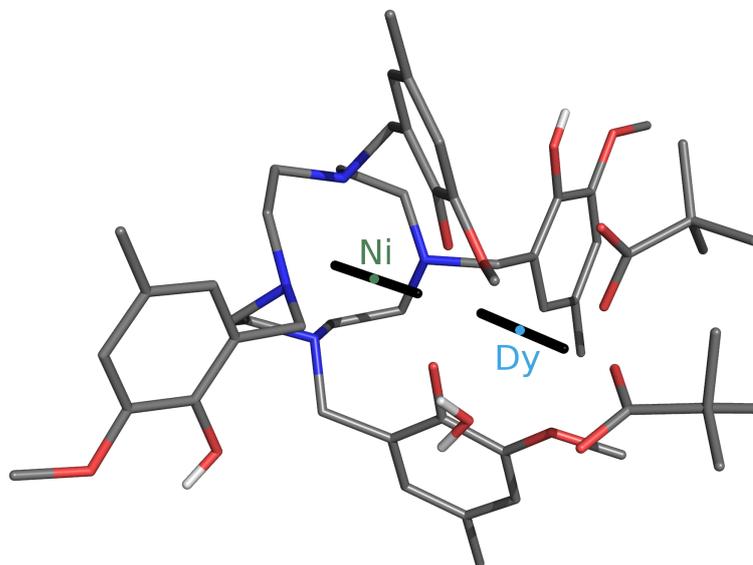


Abb. 4.13.: Orientierung der lokalen magnetischen Vorzugsrichtungen der Metallionen in $[Ni(Dy(piv)_2(OH_2))H_2L^{cyc}]^+$ (Z_M : Schwarze Linien). Die Abweichung der Achsen beträgt weniger als 5° .

Die Gesamtheit der erhobenen Daten zeigen eine große Anisotropie der Verbindung entlang einer Achse. Unter der Annahme, dass das nahezu isotrope Nickel(II)-Ion nur einen geringen verstärkenden Effekt entlang dieser Achse beisteuert, kann das Dysprosium(III)-Ion als magnetisches Hauptzentrum des Komplexes betrachtet werden. Dieses erfüllt die drei wichtigen Kernpunkte, die qualitativ auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung hindeuten. Es kann mit ziemlicher Sicherheit davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung die Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten aufweist. Dies wird durch die magnetischen *ac*-SQUID Messungen bestätigt. Die *in-phase* (χ') und *out-of-phase* (χ'') Suszeptibilitätsmessungen bei variabler Frequenz und einem konstanten Feld von 0.18 T weisen in einem Temperaturbereich von 2 bis 4 K Maxima auf (Abb. 4.14). Aus den Maxima der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Temperatur T kann durch den Zusammenhang $\tau = 1/(2\pi\nu)$, die mittlere Übergangszeit τ ermittelt werden. Die logarithmische Auftragung von τ gegen die inverse Temperatur T^{-1} erlaubt eine Annäherung innerhalb der Arrhenius-Néel-Relaxationstheorie (Gl. 1.1 & Abb. 4.15a). Die effektive Relaxationsbarriere U_{eff} entspricht 19.86 K und die Relaxationszeit ist $\tau_0 = 7.81 \cdot 10^{-7}$ s. Diese Werte sind in einer vergleichbaren Größenordnung mit ähnlichen dinuklearen Nickel(II)-Dysprosium(III)-Verbindungen. ^[117-119] Eine ebenfalls phenolatverbrückte Verbindung weist eine Barriere von $U_{eff} = 19.1$ K und eine Relaxationszeit von $\tau_0 = 7.2 \cdot 10^{-7}$ s auf. ^[120]

Die Maxima der *in-phase* und *out-of-phase* Suszeptibilitäten sind in einer Cole-Cole-Auftragung in Zusammenhang gesetzt (Abb. 4.15b). Die Halbkreisform der Kurvenschar wird durch ein Debye-Modell angenähert, wobei der Parameter α die Verteilung der mittleren Kurvenbreite der Relaxationszeiten bei unterschiedlichen Temperaturen angibt (Gl. 4.5). ^[121] Die weiteren Parameter umfassen die isothermale und adiabatische Suszeptibilität χ_T und χ_S und die Kreisfrequenz ω . Bei einer Temperatur von 4 K beträgt $\alpha = 0.2071$ und bei 2.4 K entspricht $\alpha = 0.4209$. Dies gibt einen Hinweis auf unterschiedliche Relaxationspfade. Das große Verhältnis von χ_S/χ_T deutet darauf hin, dass ein großer Anteil der Magnetisierung sehr schnell relaxiert. ^[116,122] Hierbei handelt es sich um eine transversale Komponente, die durch die Kopplung des paramagnetischen Nickel(II)-Ions mit dem Dysprosium(III)-Zentrum erhalten wird. Die lokale transversale Komponente des Dysprosium(III)-Ions kann keinen Beitrag leisten ($g_x = g_y \approx 0$). Ausschließlich die Komponente der Magnetisierung entlang der Vorzugsrichtung erfährt die Barriere $U_{eff} = 19.86$ K. Durch die Kollinearität der magnetischen Achsen beider Ionen ist dies die größere Komponente und das Molekül kann für eine kurze Zeitspanne die Magnetisierung entlang dieser Achse erhalten.

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.5)$$

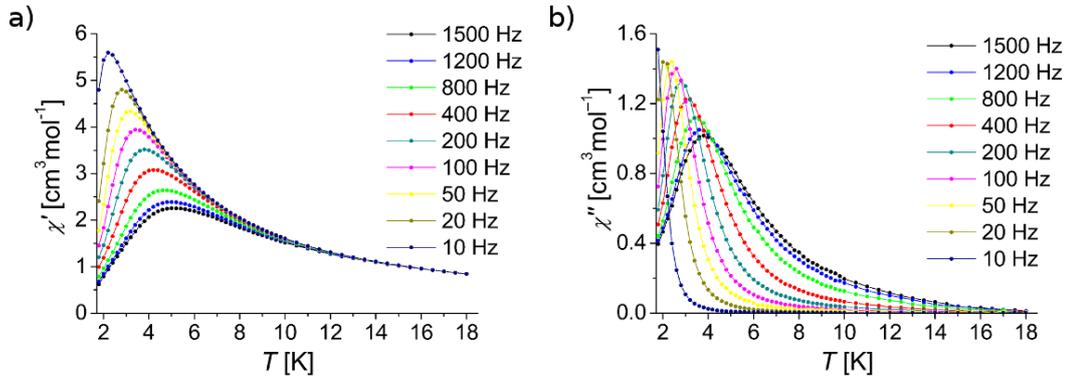


Abb. 4.14.: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ bei variabler Frequenz.

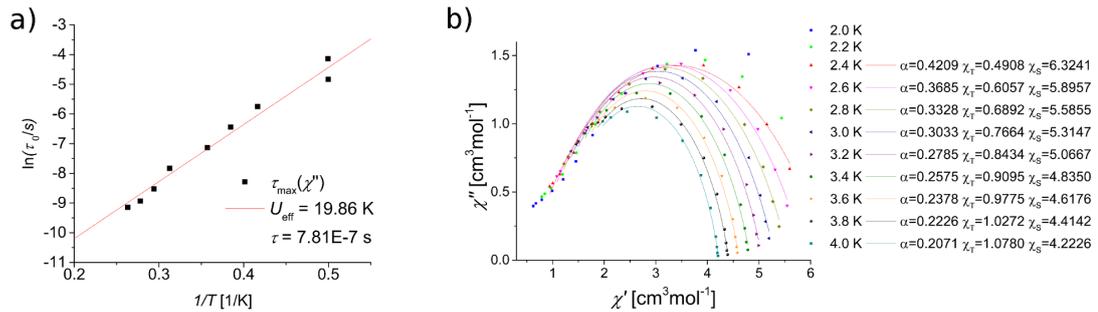


Abb. 4.15.: a) Auftragung der mittleren Übergangszeit τ gegen die inverse Temperatur T^{-1} . Die Annäherung der Messpunkte erfolgt über die Arrhenius-Néel-Gleichung (Gl. 1.1). b) Cole-Cole-Auftragung der *out-of-phase* χ'' gegen die *in-phase* χ' Suszeptibilität. Die Annäherung der halbkreisförmigen Kurvenschar resultiert gemäß der Debye-Theorie (Gl. 4.5).

Die *dc*-SQUID Messungen können im Zuge der *ab initio* Methodik genutzt werden, um die Art und Größe der Austauschwechselwirkung beider Ionen zu quantifizieren (Abb. 4.16a). Das Lines-Modell ist im Programm POLY_ANISO technisch umgesetzt. [69–71] Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Skripte sind als Addenda beigelegt (Add. A.1). Als Basisfunktionen des Lines-Modells dienen der Triplet-Grundzustand des Nickel(II)-Ions und das Grundzustand-Kramers-Dublett des Dysprosium(III)-Zentrums. Aufgrund der großen Energieaufspaltung zwischen Grund- und angeregten Kramers-Dubletts wurden letztere nicht berücksichtigt. Mit den drei Funktionen des Nickel(II)-Zentrums und

zwei Funktionen des Dysprosium(III)-Ions resultieren sechs Austauschzustände, deren verbindende magnetische Momente genutzt werden, um einen qualitativen Eindruck der Relaxationspfade zu gewinnen (Abb. 4.16b).^[113,123]

Die geringe ferromagnetische Wechselwirkung $J = 0.9 \text{ cm}^{-1}$ wird für Verbindungen dieser Art erwartet.^[120]

Das im Lines-Modell erhaltene Austauschspektrum der $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ -Verbindung zeigt ein großes mittleres magnetisches Moment, das die Grundzustandsterme verbindet (Abb. 4.16b). Der Wert des mittleren magnetischen Momentes ist größer als 10^{-4} , was gemeinhin auf eine schnelle Relaxation der Magnetisierung durch Tunneleffekte hindeutet.^[124] Bei genauerer Betrachtung der einzelnen Matrixelemente des magnetischen Momentes, welches die beiden Austauschzustände verbindet, wird die Ursache deutlich. Das mittlere verbindende Moment zweier stationärer Punkte i und j errechnet sich gemäß Gleichung 4.6.

$$\langle i|\mu|j \rangle = \frac{\langle i|\mu_x|j \rangle + \langle i|\mu_y|j \rangle + \langle i|\mu_z|j \rangle}{3} \quad (4.6)$$

Die realen Anteile der Matrixelemente, welche den Grundzustandsterm $1. \pm 1$ verbinden errechnen sich zu:

$$\begin{aligned} \langle 1. + 1|\mu_x|1. - 1 \rangle &= 0.13693136080 \cdot 10^{-2} \\ \langle 1. + 1|\mu_y|1. - 1 \rangle &= -0.81688786623 \cdot 10^{-11} \\ \langle 1. + 1|\mu_z|1. - 1 \rangle &= -0.16853941598 \cdot 10^{-14} \end{aligned}$$

Die große Komponente in x-Richtung verursacht dieses hohe verbindende Moment und deutet auf eine schnelle Relaxation der Magnetisierung entlang dieser Komponente hin. Dies ist in Einklang mit dem hohen Verhältnis von χ_S/χ_T , welches sich aus der Debye-Gleichung für die *ac*-SQUID Experimente ergibt und ebenfalls auf eine schnelle Relaxation der transversalen Komponente der Magnetisierung hinweist (Gl. 4.5 & Abb. 4.15b). Die Ursache der Magnetisierung senkrecht zur magnetischen Vorzugsrichtung kann ausschließlich das Nickel(II)-Ion sein, da es als einziges magnetisches Zentrum über g -Tensor-Komponenten $g_x = g_y \gg 0$ verfügt.

Tatsächlich deutet Abbildung 4.16b darauf hin, dass die Relaxation über kombinierte Pfade aus thermischer Anregung ($\langle 1. - 1|\mu|2. - 1 \rangle$) und Tunneleffekten innerhalb des ersten angeregten Austauschzustandes ($\langle 2. - 1|\mu|2. + 1 \rangle$), sowie Orbach-Relaxationen ($\langle 1. - 1|\mu|2. + 1 \rangle$) erfolgt.

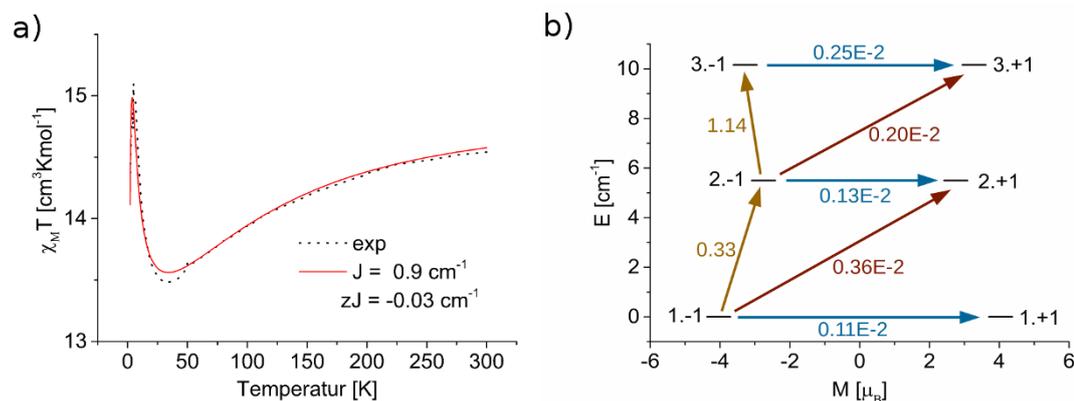


Abb. 4.16.: a) Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cvc}}]^+$. Experimentelle Daten sind als schwarze Punkte und die Simulation durch eine rote Linie dargestellt. Die Simulation ergibt sich durch den Lines-Hamiltonian in der Basis *ab initio* berechneter Wellenfunktionen (Kap. 2.5.5). b) Auftragung der resultierenden Austauschzustände zwischen dem Triplett-Grundzustand des Nickel(II)-Ions und dem Grundzustand-Kramers-Dublett des Dysprosium(III)-Ions. Die Zahlen an den Pfeilen geben einen qualitativen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit des Relaxationspfades. Größere Zahlen entsprechen einem größeren verbindenden magnetischen Moment zwischen den Austauschzuständen $((|\mu_x| + |\mu_y| + |\mu_z|)/3)$.

Der Grundaustauschzustand $1. \pm 1$ der dinuklearen Verbindung besitzt ein magnetisches Moment von $\mu_Z = 12.11 \mu_B$ entlang der totalen magnetischen Hauptachse Z_M .* Das lokale Moment des Dysprosium(III)-Zentrums beträgt im Grundzustand-Kramers-Dublett $\mu_Z = 9.88 \mu_B$. Das Nickel(II)-Ion weist $\mu_Z = 2.36 \mu_B$ im Triplett-Grundzustand auf. Die hohe Kollinearität der lokalen magnetischen Hauptachsen ($< 5^\circ$) führt zu einem magnetischen Moment entlang der totalen Achse, die fast der Summe beider Momente entspricht, was den verstärkenden Anteil des Nickel(II)-Zentrums betont.

*Diese sind nicht mit den verbindenden magnetischen Übergangsmomenten $\langle i|\mu|j \rangle$ zu verwechseln, sondern beziehen sich auf die absolute Menge des magnetischen Momentes in z-Richtung, gegeben in Bohr-Magnetonen μ_B .

4.2.2. $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$

Das $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ -Derivat ist kein strukturelles Analoga der vorangegangenen $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ -Verbindung. Die Abbildungen 4.12 und 4.17 zeigen beide Strukturen in der selben Orientierung. Es wird deutlich, dass die pentagonale Grundfläche des Koordinationspolyeders der Dysprosium(III)-Bindungstasche bei $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ stärker verzerrt ist. Desweiteren ist der terminale η^1 -piv Donor (O8) nicht in der Metall-Metall-Verbindungsachse gebunden, sondern Teil der pentagonalen Grundfläche. Die Spitze der Bipyramide bildet in diesem Fall ein Hydroxidion (O6). Diese Varianz in der Koordination der Kolliganden hat weitreichende Folgen auf die elektronische Struktur des Dysprosium(III)-Ions (*vide infra*).

Die Ringinversion zwischen N1 und N2 des 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Rückgrates führt zu einem Strukturisomer und der δ - λ -Umkehr des 2-methoxy-4-methylphenol-Restes an N1. Dies resultiert in einer stärkeren Verzerrung entlang der axialen Donoren ($\angle(\text{N1-Co-N}_{\text{ax}})$: 220° ; $\angle(\text{N1-Ni-N}_{\text{ax}})$: 205°).

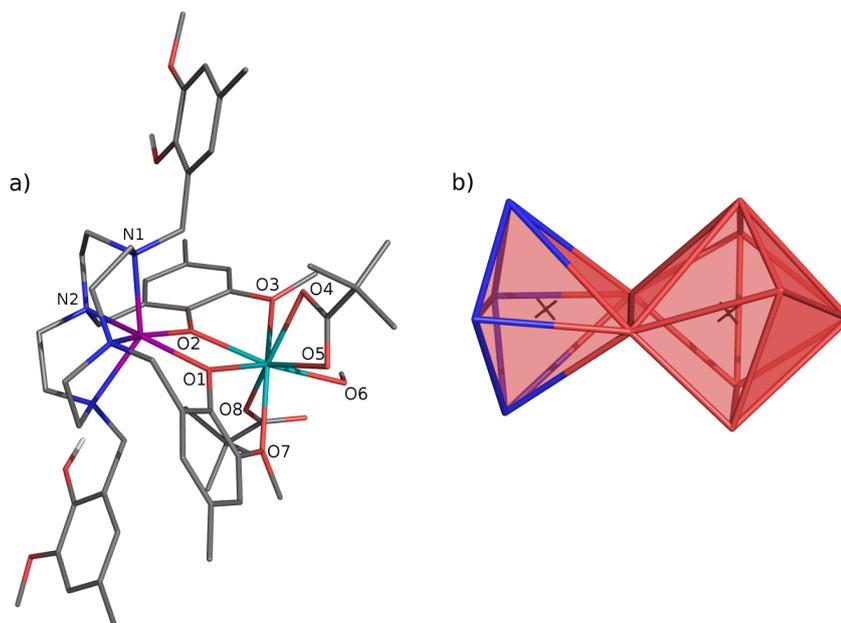


Abb. 4.17.: a) Kristallstruktur des Komplexkations $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$. Stickstoff (blau); Sauerstoff (rot); Cobalt(II) (lila); Dysprosium(III) (cyan). Unpolare Wasserstoffatome wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit entfernt. b) Koordinationspolyeder der Metallionen.

Tab. 4.14.: Ausgewählte Kristallstrukturdaten des $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ -Komplexes.

	d in [Å]		\sphericalangle in [°]
Co-Dy	3.536	Co-O1-Dy	107.76
Co-N̄	2.198	Co-O2-Dy	108.70
Co-O1	2.104	O1-Dy-O2	68.04
Co-O2	2.062	O1-Co-O2	75.47
Dy-O1	2.272	O6-Dy-O8	76.29
Dy-O2	2.286	O5-Dy-O6	77.91
Dy-O3	2.450	O4-Dy-O6	91.73
Dy-O4	2.372	O4-Dy-O8	155.67
Dy-O5	2.442	O5-Dy-O8	139.57
Dy-O6	2.381		
Dy-O7	2.466		
Dy-O8	2.257		

Alle Atome werden durch *Double- ζ* Basissätze (ANO-RCC-VDZP) beschrieben. ^[99] Der bekannte Ansatz der diamagnetischen Substitution erfordert ein Ersetzen des Cobalt(II)-Ions durch ein Zink(II), sowie Dysprosium(III) durch Lutetium(III) (Kap. 3.4).

Zur Beschreibung der $3d^7$ -Elektronenkonfiguration des Cobalt(II)-Ions werden für die Quartett-CAS(7,5)-Wellenfunktion zehn *roots* und für die Dublett-CAS(7,5)-Wellenfunktion 40 *roots* berücksichtigt. ^[108] Die Spin-Bahn-gekoppelten Zustände liefert das RASSI-Modul der MOLCAS Suite. ^[33,100]

Der Quartett-Grundzustand des Cobalt(II)-Ions wird mit einer geringen Aufspaltung von etwa 50 Wellenzahlen der beiden Kramers-Dubletts reproduziert (Tab. 4.15). Eine Korrektur für die dynamische Korrelation mittels der Multireferenz-Störungstheorie MS-CASPT2 zeigte nur eine geringe Verschiebung der Kramers-Dubletts des Grundzustandstermes und wurde daher in guter Näherung vernachlässigt (Tab. 4.15). Leistet die Störungstheorie nur einen vernachlässigenden Beitrag zur Korrektur der Energieniveaus, kann dies auch als Qualitätsmerkmal des gewählten aktiven Raumes gewertet werden. Dieser enthält bereits einen großen Anteil der Korrelationsenergie. Die fünf aktiven Orbitale der optimierten Quartett-Wellenfunktion zeigt Abbildung 4.18. Desweiteren wird in störungstheoretischen Ansätzen keine Optimierung der Wellenfunktion mehr vorgenom-

men, sondern es erfolgt eine relative Verschiebung der Energieniveaus unter Beibehaltung der bisherigen Orbitalfunktionen.

Tab. 4.15.: Energien der CASSCF und MS-CASPT2 Zustände der ersten beiden Quartett-Terme des $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ -Komplexes. Optimierung der CAS(7,5)-Wellenfunktion für die Gesamtheit der ^4P - und ^4F -Terme in ANO-RCC-VDZP Basis. Die Korrelation ist für Cobalt(II) und die erste Koordinationssphäre durchgeführt. Inaktive Orbitale mit einer Dichte von weniger als 0.1 sind fixiert. Die Resultate sind auf *intruder states* überprüft.

Kramer Dublett	CASSCF Energie [cm^{-1}]	MS-CASPT2 Energie [cm^{-1}]
1	0	0
2	54	53
3	2005	2084
4	2147	2220

Tabelle 4.16 zeigt den geringen Einfluss von MS-CASPT2 auf die magnetischen Eigenschaften des Quartett-Grundzustandes. Die Orientierung der magnetischen Achsen aller Komponenten ist gründlich überprüft worden und ist in allen Fällen identisch (Add. A.3.2.1). Die ausgeprägte Axialität des Grundzustand-Kramers-Dubletts ist die Ursache des großen magnetischen Momentes des Cobalt(II)-Ions. Das erste angeregte Kramers-Dublett führt jedoch ein großes transversales Moment ein ($g_x = 2.43$, $g_y = 3.57$, $g_z = 5.16$), was in den aufgeführten Quartett-Zuständen resultiert. In der Pseudospinbasis $S = 1/2$ der Dublett-Zustände, können keine Anisotropieparameter D und E erhalten werden.

Vor der Betrachtung der elektronischen Struktur und lokalen magnetischen Eigenschaften des Dysprosium(III)-Ions soll noch einmal betont werden, dass es sich um einen fragmentierten Ansatz handelt. Das bedeutet, bei der Berechnung der Grundstruktur des Dysprosium(III)-Ions kann keine Wechselwirkung zu Cobalt(II) eine Rolle gespielt haben, da es ebenso wie für $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ durch ein Zink(II)-Ion ersetzt wurde. Die veränderte elektronische Struktur ist somit allein ein Resultat der verschiedenen Geometrie der Donoren (Abb 4.17).

Die CAS(9,7)-Wellenfunktionen der einzelnen Multiplizitäten sind unter Berücksichtigung aller 21 Sextett-roots und jeweils 50 der energetisch niedrigsten Quartett- und Dublett-roots durch RASSI gemischt worden. Die ersten drei Kramers-Dubletts des Spin-Bahn-gekoppelten Zustandsspektrums listet Tabelle 4.17. Der vollständige $^6\text{H}_{15/2}$ -Grund-

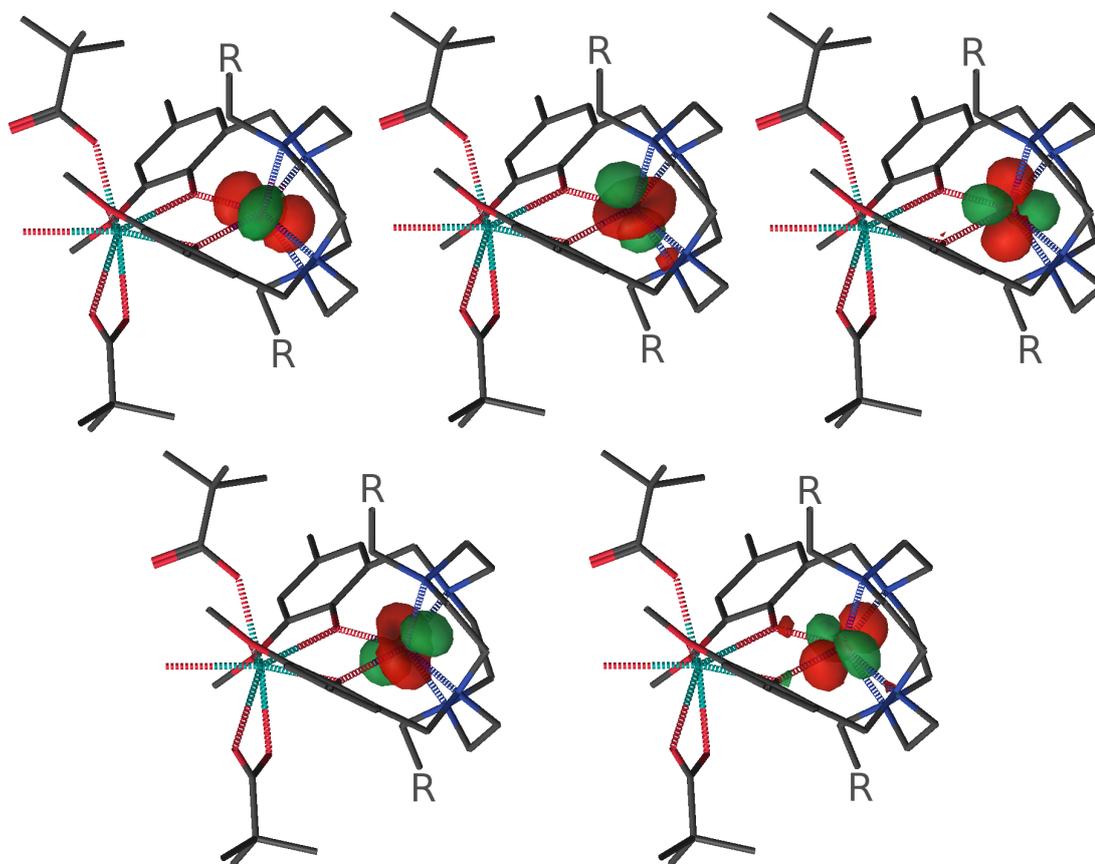


Abb. 4.18.: Die fünf aktiven Orbitale der optimierten Quartett-Wellenfunktion des $[\text{Co}(\text{Lu}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cvc}}]^+$ -Fragmentes unter Berücksichtigung der ^4P - und ^4F -Terme. VDZP-ANO-RCC Basis; *Isovalue*: 0.05; $\text{R} = \text{C}_8\text{O}_2\text{H}_9$.

zustandsterm findet sich in Addendum A.3.2.2.

Das Grundzustand-Kramers-Dublett weist eine starke Axialität auf. Die transversalen Komponenten des g -Tensors (g_x , g_y) sind jedoch, gegenüber denen der vergleichbaren $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cvc}}]^+$ -Verbindung, eine Größenordnung höher. Das erste angeregte Kramers-Dublett zeigt signifikant hohe g_x - und g_y -Werte. Die Abweichung der Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes dieses Zustandes vom Grundzustand-Kramers-Dublett ist mit 36.5° erheblich. Die Wellenfunktion besitzt deutliche Beimischungen angeregter m_J -Komponenten.

Eine Auftragung der magnetischen Vorzugsrichtungen Z_m der Grundzustände beider Metallionen zeigt, dass diese nahezu senkrecht (92°) zueinander stehen (Abb. 4.19).

Tab. 4.16.: Elektronische Grundstruktur des $[\text{Co}(\text{Lu}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ -Komplexes in ANO-RCC-VDZP-Basis einer RASSI-SO gekoppelten CAS(7,5)-Wellenfunktion. Die Gesamtheit aller spektroskopischen Zustände ist berücksichtigt. Komponenten des g -Tensors und Anisotropieparameter für die Dublett- und Quartett-Zustände durch das SINGLE_ANISO-Modul der MOLCAS Suite.

	ohne MS-CASPT2		mit MS-CASPT2
	Grund-KD	Quartett-GZ	Quartett-GZ
g_x	0.81	2.18	2.17
g_y	0.95	2.25	2.24
g_z	7.44	2.53	2.51
D [cm^{-1}]	-	-26.70	-25.72
E [cm^{-1}]	-	3.63	3.85
μ_z [μ_B]	3.72	3.79	3.76

Tab. 4.17.: Energien und g -Tensoren von drei der acht Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes des Dy^{3+} -Ions in ANO-RCC-VDZP-Basis einer RASSI-SO gekoppelten CAS(9,7)-Wellenfunktion. Berücksichtigt sind alle 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts. In der äußeren Spalte sind die absoluten Koeffizienten einzelner m_J -Komponenten der RASSI-gekoppelten Wellenfunktion gegeben.

KD	Energie [cm^{-1}]	g_x	g_y	g_z	$\angle(\text{KD1-Dy}$ -KDX) [$^\circ$]	Koeffizienten der
						m_J -Komponenten der WF
1	0	0.0588	0.1094	19.6509	-	$0.98 \pm \frac{15}{2}\rangle; 0.14 \pm \frac{11}{2}\rangle$
2	214	1.5922	3.6356	15.0440	36.5	$0.62 \pm \frac{13}{2}\rangle; 0.27 \pm \frac{9}{2}\rangle;$ $0.26 \pm \frac{5}{2}\rangle; 0.23 \pm \frac{1}{2}\rangle$
3	295	1.9247	5.0259	9.9319	71.4	$0.41 \pm \frac{3}{2}\rangle; 0.40 \pm \frac{7}{2}\rangle;$ $0.38 \pm \frac{13}{2}\rangle$

Unter Beachtung der drei wichtigen magnetischen Kenndaten erfüllt das Dysprosium(III)-Ion nur eine davon. Die hinreichend große energetische Differenz zum ersten angeregten Kramers-Dublett ist gegeben. Jedoch ist die Anisotropie des angeregten Kramers-Dubletts ($g_z < 18$; $g_x = g_y > 0.2$) zu gering und die Abweichung der Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes zu groß. Desweiteren kann die senkrechte Orientierung des nicht zu vernachlässigenden magnetischen Momentes des Cobalt(II)-Ions ($\mu_z = 3.7\mu_B$) zu keinem verstärkenden Effekt führen. Die Magnetisierung der Verbindung wird innerhalb der, von den beiden rechtwinkligen lokalen magnetischen Achsen Z_M , aufgespannten Ebene erfolgen (*easy plane magnetism*). Komplanare magnetische Vorzugsrichtungen

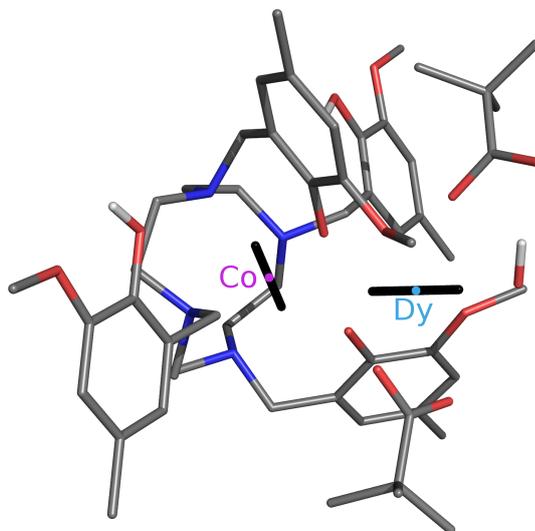


Abb. 4.19.: Orientierung der lokalen magnetischen Vorzugsrichtungen der Metallionen in $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ (Z_M : Schwarze Linien). Die Abweichung der Achsen beträgt 92° .

gen erlauben Spin-Phonon-Übergänge und führen zu einem Orbach-Relaxationspfad der Magnetisierung. [21, 22, 43, 113]

Die durchgeführten *ac*-SQUID Experimente bestätigen die theoretische Beschreibung und zeigen keine Maxima im messbaren Bereich (Abb. 4.20). Die Erhaltung der Magnetisierung kann nicht quantifiziert werden und die Verbindung besitzt keine Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten.

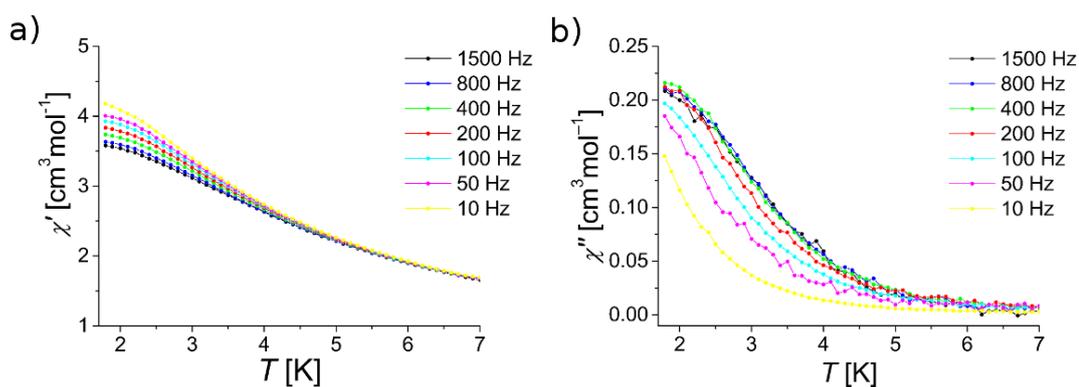


Abb. 4.20.: Auftragung der a) *in-phase* und b) *out-of-phase* Suszeptibilität gegen die Temperatur für $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ bei variabler Frequenz.

Die *dc*-SQUID Messungen dienen der Quantifizierung der Austauschwechselwirkung beider Ionen (Abb. 4.21a). Das Lines-Modell ist im Programm POLY_ANISO technisch umgesetzt. [69–71] Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Skripte sind als Addenda beigefügt (Add. A.1).

Als Basisfunktionen des Lines-Modells dienen die Grundzustand-Kramers-Dubletts beider magnetischer Zentren. Mit den zwei Funktionen je Zentrum resultieren vier Austauschzustände, deren verbindende magnetische Momente genutzt werden, um einen qualitativen Eindruck der Relaxationspfade zu gewinnen (Abb. 4.21b). [113,123]

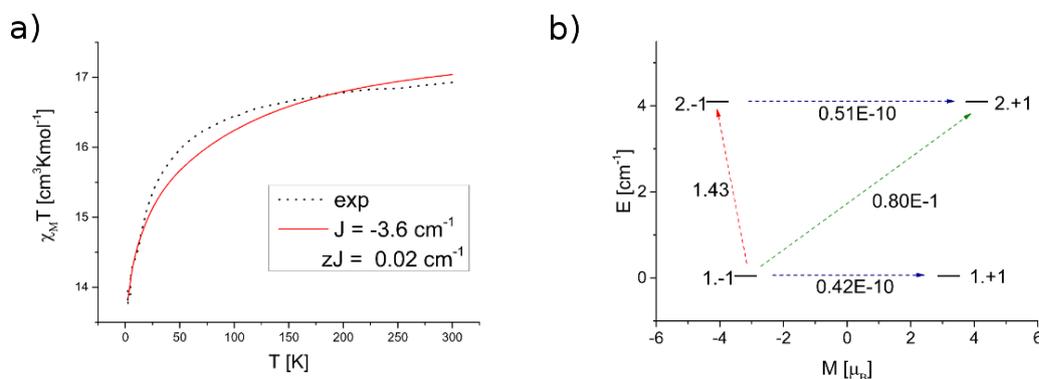


Abb. 4.21.: a) Auftragung von $\chi_M T$ gegen T für $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$. Experimentelle Daten sind als schwarze Punkte und die Simulation durch eine rote Linie dargestellt. Die Simulation ergibt sich durch den Lines-Hamiltonian in der Basis *ab initio* berechneter Wellenfunktionen (Kap. 2.5.5). b) Auftragung der resultierenden Austauschzustände zwischen den Grundzustand-Kramers-Dubletts beider Ionen. Die Zahlen an den Pfeilen geben einen qualitativen Eindruck über die Wahrscheinlichkeit des Relaxationspfades. Größere Zahlen entsprechen einem größeren verbindenden magnetischen Moment zwischen den Austauschzuständen $((|\mu_x| + |\mu_y| + |\mu_z|)/3)$.

Die Austauschwechselwirkung der Metallionen ist antiferromagnetischer Natur mit $J = -3.6 \text{ cm}^{-1}$. Der Grundaustauschzustand der stark axialen Kramers-Dubletts beider magnetischen Zentren weist ein sehr geringes verbindendes magnetisches Moment ($\langle 1. - 1|\mu|1. + 1 \rangle$) auf. Da das magnetische Übergangsmoment innerhalb des angeregten Zustandes ($\langle 2. - 1|\mu|2. + 1 \rangle$) vergleichbar klein ist, handelt es sich bei einer Orbach-Relaxation ($\langle 1. - 1|\mu|2. + 1 \rangle$), gefolgt von einer thermischen Relaxation ($\langle 2. + 1|\mu|1. + 1 \rangle$) um den wahrscheinlichsten Relaxationspfad der Magnetisierung.

4.2.3. Schlussbetrachtung

Die theoretischen Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen. Sie gewähren desweiteren tiefe Einblicke in die elektronische und magnetische Grundstruktur der Systeme.

Die Eigenschaften des Einzelmolekülmagneten $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ sind vollständig nachvollziehbar. Die Isotropie des Nickel(II)-Ions in Verbindung mit der Kollinearität der magnetischen Vorzugsrichtungen beider Zentren führt zu einer Verstärkung der Magnetisierung entlang dieser Achse. Die schnelle Relaxation der transversalen Komponente der Magnetisierung, die in *ac*-SQUID Messungen beobachtet wird, kann durch die verbindenden magnetischen Übergangsmomente der Austauschzustände nachvollzogen werden. Die Zentren besitzen nur eine schwach ferromagnetische Wechselwirkung ($J = 0.9 \text{ cm}^{-1}$).

Die Kombination der zwei anisotropen Ionen Cobalt(II) und Dysprosium(III) ergibt keinen Einzelmolekülmagneten. Die Ursache hierfür lässt sich nicht eindeutig benennen, da eine Vielzahl von Faktoren zu ungünstigen Eigenschaften führt. Die Axialität des Dysprosium(III)-Zentrums ist im direkten Vergleich schwächer. Dies ist an den Komponenten des *g*-Tensors des ersten angeregten Kramers-Dubletts und der größeren Abweichung der magnetischen Vorzugsrichtung erkennbar (Tab. 4.13 & 4.17) und eine direkte Folge der unterschiedlichen Koordination der Kolidanden.

Die $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ -Verbindung besitzt den stärkeren Pivalat-Donor in der Metall-Metall-Verbindungsachse und den schwächeren Wasser-Donor in der *xy*-Ebene als Teil der pentagonalen Grundfläche. Die Aufspaltung der Kramers-Dubletts des Grundzustandes ist wesentlich höher und die Wellenfunktionen, welche die einzelnen Zustände beschreiben, besitzen höhere Koeffizienten für die gewünschten m_J -Komponenten.

Für das Dysprosium(III)-Zentrum in $[\text{Co}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$ ist der umgekehrte Fall eingetreten und der schwächere Donor entlang der Metall-Metall-Verbindungsachse koordiniert. Dies resultiert in einer stärkeren Mischung der Zustände innerhalb des Grundzustandstermes (Tab. 4.17), aufgrund der geringeren Axialität des Ligandenfeldpotentials. Zusätzlich führt die senkrechte Orientierung der Vorzugsrichtung des magnetischen Momentes des Cobalt(II)-Ions, in Relation zu der des Dysprosium(III)-Ions, zu einem *easy plane magnetism* (Add. A.3). Hierdurch erfolgt die Magnetisierung der Verbindung nicht entlang einer Achse, sondern innerhalb einer Ebene. Die Barriere zur Umkehr der Magnetisierung gilt jedoch nur entlang der axialen und nicht der rhombischen Komponente. Die Ursache der veränderten Orientierung der Vorzugsrichtung des Cobalt(II)-Ions im Vergleich zum Nickel(II)-Ion konnte noch nicht bestimmt werden. Die Ringinversion

am 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-Rückgrat scheint keine Rolle zu spielen, da Modell-Rechnungen im entsprechenden Strukturisomer zwar zu einer Veränderung der Vorzugsrichtung geführt haben, diese im Falle des Cobalt(II)-Ions jedoch immer noch rechtwinklig zu der des Dysprosium(III)-Ions steht. Die Unterschiede in der Orientierung der magnetischen Achsen von isotropen und anisotropen Übergangsmetallionen bei gleicher Koordinationsgeometrie müssen genauer ausgearbeitet werden.

5. Trinukleare Verbindung

Die bisher vorgestellten dinuklearen Verbindungen besitzen alle keine stringente Koordination des Lanthanid-Zentrums. Um eine systematische Herangehensweise zu fördern, muss die Varianz möglicher Koordinationspolyeder reduziert werden. Die Axialität des Grundzustandstermes des Dysprosium(III)-Ions spielt eine ebenso wichtige Rolle, wie die kollineare Anordnung der Vorzugsrichtungen der magnetischen Momente mehrerer magnetischer Zentren. Der Aufbau einer hochsymmetrischen Verbindung mit kompartimentalisierten Koordinationsstellen, die die Koordinationssphäre alle beteiligter Metallionen absättigen können, ist die logische Konsequenz.

Im Zuge dieses Ansatzes wurden im Arbeitskreis Comba von Dr. Michael Großhauser eine Reihe trinuklearer 3d-4f-Verbindungen synthetisiert. ^[105] Das verwendete Ligandensystem H_3L^{tacn} basiert auf Arbeiten von Barta, Orvig *et al.* (Abb. 5.1a). ^[125]

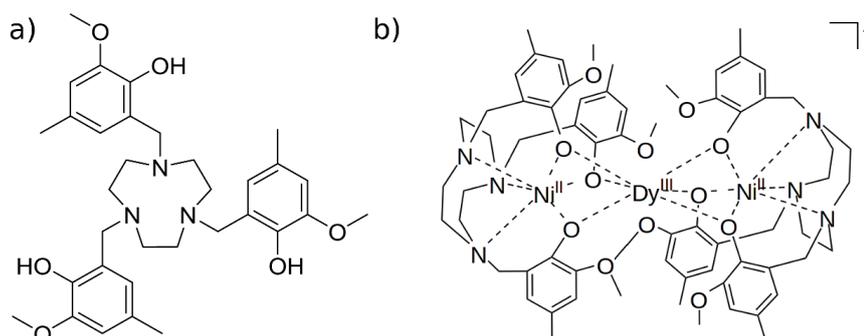


Abb. 5.1.: a) Strukturformel des hexadentaten Liganden 6,6',6''-((1,4,7-triazanonan-1,4,7-triyl)tris(methylen))tris(2-methoxy-4-methylphenol) (H_3L^{tacn}). b) Strukturformel des trinuklearen $[Dy(Ni(L^{tacn}))_2]^+$ -Komplexkations.

5.1. $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 4.2.1 gewonnenen Erkenntnisse, bezüglich der vorteilhaften Kombination von Nickel(II)- und Dysprosium(III)-Ionen, wird die detaillierte theoretische Betrachtung auf das trinukleare Analogon beschränkt (Abb. 5.1b).

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P21/c$ und ist somit der monoklinen Kristallfamilie zuzuordnen. Die Metall-Metall-Bindungsabstände variieren nur sehr gering um 3 \AA (Tab. 5.1). Die drei Metallzentren spannen einen Winkel von 174.6° auf. Die Nickel(II)-Ionen befinden sich in einer präorganisierten Koordinationsstelle, wobei drei Phenolatsauerstoffe und drei tertiäre Amine des Triazanonan-Rückgrates einen facialen Oktaeder bilden. Das Koordinationspolyeder des Dysprosium(III)-Ions ist durch ein verzerrtes trigonales Prisma zu identifizieren. Dies ist ein Grenzfall oktaedrischer Symmetrie in dem die Winkel zwischen den Donoren alternierend 85° , beziehungsweise 95° betragen. Eine Verzerrung ergibt sich dadurch, dass im vorliegenden Fall die 85° Winkel in einem Bereich zwischen $72\text{--}73^\circ$ liegen. Die trigonalen Grundflächen sind gegeneinander verschoben, was in Abbildung 5.2b gut zu erkennen ist. Unter Vernachlässigung der geringen Abweichung im Winkel der Metall-Metall-Verbindungsachse, lässt sich eine Pseudo-C3-Rotationsachse identifizieren. Dieser Näherung folgend, findet sich eine Pseudo-C2-Rotationsachse senkrecht dazu. Die Punktgruppe der Kristallstruktur kann durch eine höhere D3-Pseudosymmetrie beschrieben werden. Diese Rotationsgruppe wird für die vorliegende Verbindung in Lösung beobachtet (NMR-Experimente, *vide infra*).

Tab. 5.1.: Ausgewählte Kristallstrukturdaten des $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$ -Komplexes.

d in [\AA]		\angle in [$^\circ$]	
Ni1-Dy	3.007	Ni1-Dy-Ni2	174.6
Ni1- $\bar{\text{N}}$	2.071	Ni1-O3-Dy	87.6
Ni1- $\bar{\text{O}}$	2.062	Ni2-O4-Dy	87.2
Ni2-Dy	2.999	Ni1-O1-Dy	88.9
Ni2- $\bar{\text{N}}$	2.077	Ni2-O5-Dy	87.9
Ni2- $\bar{\text{O}}$	2.066	N1-Ni1-N2	84.9
Dy- $\bar{\text{O}}$	2.261	N5-Ni2-N6	85.7
		O1-Dy-O2	73.0
		O1-Dy-O4	95.5

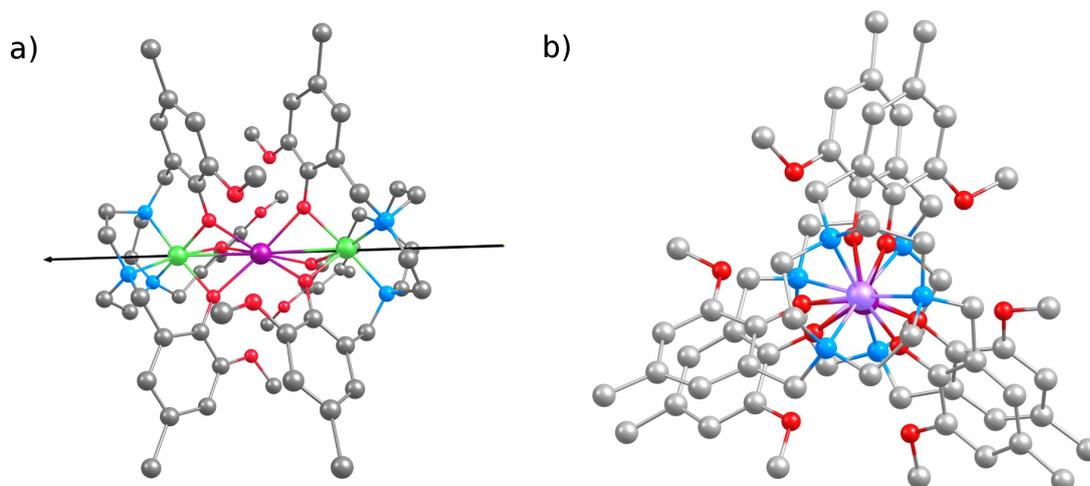


Abb. 5.2.: a) Kristallstruktur des $[Dy(Ni(L^{tactn}))_2]^+$ -Komplexes. Wasserstoffatome sind zu Gunsten der Übersichtlichkeit entfernt worden. Kohlenstoffatome (grau); Stickstoff (blau); Sauerstoff (rot); Nickel(II) (grün); Dysprosium(III) (lila). Die schwarze Achse zeigt die Lage der Pseudo-C3-Rotationsachse. b) Darstellung entlang der Pseudo-C3-Rotationsachse.

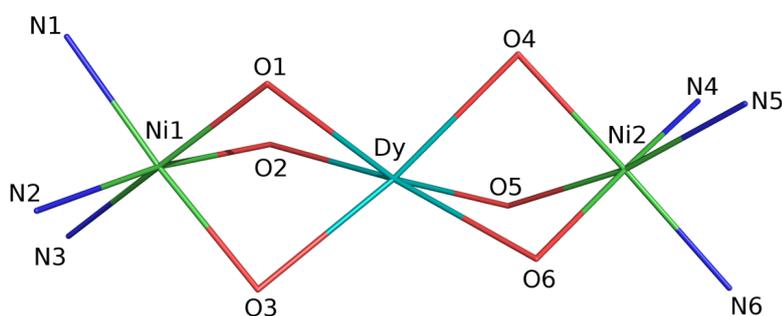


Abb. 5.3.: Darstellung der ersten Koordinationssphäre der Metallionen. Die Atom-Bezeichner entsprechen denen in Tabelle 5.1.

Die präorganisierte Struktur des hexadentaten Liganden, sowie die Abschirmung der sterisch anspruchsvollen 2-Methoxy-4-Methylphenolatreste, verhindern eine Koordination weiterer Koliganden. Die hohe lokale Symmetrie und die lineare Anordnung der Metallionen bilden eine gute Grundvoraussetzung für das Vorhandensein einzelmolekülmagnetischer Eigenschaften.

5.1.1. Lokale elektronische und magnetische Eigenschaften

Die fragmentierte Methodologie des *ab initio* Ansatzes erfordert in diesem Fall drei separate Rechnungen, da drei magnetische Zentren vorhanden sind. Für die elektronische Charakterisierung eines Nickel(II)-Ions wird das andere Nickel(II)- durch ein Zink(II)-Ion ersetzt. Dysprosium(III) wird mit einem Lutetium(III) substituiert. Zur Berechnung des Dysprosium(III)-Zentrums werden beide Nickel(II)- durch Zink(II)-Ionen ersetzt.

Die Metallionen werden durch *Triple- ζ* -ANO-RCC-Basissätze mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion beschrieben. Für Stickstoff und Sauerstoff werden *Triple- ζ* -ANO-RCC-Basissätze und für Wasserstoff und Kohlenstoff *Double- ζ* -ANO-RCC-Basissätze mit einer zusätzlichen Polarisationsfunktion verwendet. [98,99]

Tab. 5.2.: Zur Berechnung der CASSCF-Wellenfunktionen von $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]^+$ verwendete Basissätze. [98,99]

Atomtyp	Basissatz	Basisfunktionen
Dy ³⁺ , Lu ³⁺	ANO-RCC-VTZP	8s7p5d3f2g1h
Ni ²⁺ , Zn ²⁺	ANO-RCC-VTZP	6s5p3d2f1g
N, O	ANO-RCC-VTZ	4s3p2d
C	ANO-RCC-VDZP	3s2p1d
H	ANO-RCC-VDZP	2s1p

Die CAS(8,5)-Wellenfunktionen zur Beschreibung der Nickel(II)-Zentren berücksichtigen jeweils alle spektroskopischen Terme, die aus der 3d⁸-Elektronenkonfiguration erhalten werden (¹S, ¹D, ¹G, ³P, ³F). [108].

Die Zustände der CAS(8,5)-Wellenfunktionen des Singulett- und Triplett-Zustandes werden durch das RASSI-Modul miteinander gemischt. [100] Diese Wechselwirkung steuert ebenfalls die Spin-Bahn-Kopplungseffekte bei. Der erwartete Triplett-Grundzustand eines Nickel(II)-Ions in oktaedrischer Symmetrie wird mit einer geringen Aufspaltung von 3 cm⁻¹ reproduziert (Tab. 5.3).

Für beide Nickel(II)-Ionen wird eine nahezu isotrope Struktur ($g_x = g_y \approx g_z$) mit geringen positiven axialen Nullfeldaufspaltungsparametern $D \approx 3 \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

Die Kopplung der 21 Sextett-Terme der CAS(9,7)-Wellenfunktion des Dysprosium(III)-Zentrums führt zu den in Tabelle 5.4 gegebenen acht Kramers-Dubletts des ⁶H_{15/2}-Grundzustandstermes.

Tab. 5.3.: Elektronische Grundstruktur der $[(Lu)\{(Ni)(Zn)(L^{tacn})_2\}]^+$ -Fragmente der RASSI-SO gekoppelten CAS(8,5)-Wellenfunktionen. Die Gesamtheit aller spektroskopischen Zustände ist berücksichtigt. Komponenten des g -Tensors und Anisotropieparameter für den Triplett-Grundzustand durch das SINGLE_ANISO-Modul der MOLCAS Suite.

Zustand	Energie [cm^{-1}]		g -Tensor und Anisotropieparameter		
	Ni1	Ni2		Ni1	Ni2
1	0.00	0.00	g_x	2.27	2.27
2	2.83	2.67	g_y	2.27	2.27
3	3.69	2.81	g_z	2.24	2.25
4	8348.73	8235.99	D [cm^{-1}]	3.26	2.74
5	8466.69	8303.69	E [cm^{-1}]	-0.43	-0.07
6	8525.88	8380.72			

Tab. 5.4.: Elektronische Grundstruktur des $[Dy(Zn(L^{tacn}))_2]^+$ -Fragmentes der RASSI-SO gekoppelten 21 *roots* der Sextett-CAS(9,7)-Wellenfunktion.

KD	Energie [cm^{-1}]	g_x	g_y	g_z	$\angle(KD1-Dy-KDX)$ [$^\circ$]
1	0.00	0.15	0.49	14.82	-
2	28.13	0.11	0.37	16.04	18.6
3	68.32	0.09	0.44	12.16	28.0
4	180.46	0.30	0.34	18.76	15.2
5	194.74	2.87	3.58	9.83	23.3
6	351.47	5.86	5.57	1.13	99.7
7	484.62	4.73	4.09	0.02	90.7
8	564.24	12.74	8.09	1.13	16.2

Die Charakterisierung der elektronischen Struktur des Dysprosium(III)-Ions zeigt eine geringe Axialität des Grundzustand-Kramers-Dubletts KD1. Die g_y -Komponente des g -Tensors ist etwa drei mal größer als die g_x -Komponente. Die g_z -Komponente ist mit 14.82 sehr viel geringer als der Richtwert von $g_z \geq 18$ der für Einzelmolekülmagnete vorausgesetzt wird. Die Axialität des ersten angeregten Kramers-Dubletts KD2 ist vergleichbar gering und die Abweichung der Orientierung des magnetischen Momentes in Relation zum Grundzustand-Kramers-Dublett KD1 mit 18.6° als groß einzuschätzen. Die geringe energetische Aufspaltung zum angeregten Kramers-Dublett ist ebenfalls bedenklich. Die Analyse des theoretisch erhaltenen ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandtermes spricht gegen die Eigen-

schaften eines Einzelmolekülmagneten. Die geringe energetische Aufspaltung erleichtert die thermische Relaxation der Magnetisierung. Die große Abweichung der Vorzugsrichtungen der magnetischen Momente zwischen den einzelnen Kramers-Dubletts ermöglicht Spin-Phonon-Relaxationsprozesse. [21,22,43,113] Die geringe Axialität der Zustände begünstigt Tunneleffekte entlang der transversalen Komponente (g_x, g_y) . [123]

Die Ursache der geringen Axialität, ebenso wie der geringen Energieaufspaltung, findet sich in der Analyse des Ligandenfeldes. Die lokale verzerrt trigonal prismatische Symmetrie suggeriert eine signifikante axiale Komponente. Lanthanidionen bevorzugen jedoch Koordinationszahlen im Bereich von acht bis zehn. Die sechs Phenolatsauerstoffdonoren erzeugen ein zu schwaches Ligandenfeldpotential. Die in Tabelle 5.5 gegebenen erweiterten Stevens-Ligandenfeldparameter B_k^q werden im Koordinatensystem der magnetischen Achsen des Grundzustand-Kramers-Dubletts erhalten (Abb. 5.4). Das negative Vorzeichen des B_2^0 -Parameters spiegelt die Axialität des Grundzustand-Kramers-Dubletts wider. Der große Wert für B_2^1 resultiert aus einer großen Komponente in der xz -Ebene. Es liegt nahe, dass diese rhombische Komponente aus der räumlichen Nähe des Phenolatsauerstoffes O1 und der benachbarten Methoxygruppe resultiert. Diese beiden harten Donoren befinden sich in der xz -Ebene der Parametrisierung.

Die Betrachtung der Koeffizienten der m_J -Komponenten der Grundzustandswellenfunktion gibt Aufschluss über die Stabilisierung des tatsächlichen Grundzustandstermes. Die Entfaltung der RASSI-gekoppelten Zustandsfunktion des KD1 (Tab. 5.4) liefert die folgenden absoluten Koeffizienten: $0.64|\pm\frac{13}{2}\rangle + 0.31|\pm\frac{9}{2}\rangle + 0.26|\pm\frac{15}{2}\rangle + 0.24|\pm\frac{11}{2}\rangle$. Der gewünschte höchste m_J -Term $|\pm\frac{15}{2}\rangle$ besitzt nur den drittgrößten Beitrag am Grundzustand-Kramers-Dublett. Die mangelnde Stabilisierung des $|\pm\frac{15}{2}\rangle$ -Termes ist eine direkte Folge schwacher Axialität des Ligandenfeldes. [73]

Die magnetischen Vorzugsrichtungen der Grundzustände der Metallionen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Das Dy- und Ni2-Zentrum besitzen eine kollineare Orientierung aller magnetischen Achsen, was auf einen synergistischen Effekt entlang dieser Magnetisierungsrichtung schließen lässt. Die Folgen der Abweichung des Ni1-Zentrums können nicht exakt quantifiziert werden. Es kann jedoch in guter Näherung angenommen werden, dass der Einfluss auf die Relaxationszeit der Magnetisierung gering ist. Es handelt sich um ein nahezu isotropes Metallion, welches kein nennenswertes magnetisches Moment als ausschließlich transversale Komponente zur Gesamtmagnetisierung beisteuert.

Durch die Isotropie der Nickel(II)-Zentren, kann das Dysprosium(III)-Ion als magnetisches Hauptzentrum der Verbindung betrachtet werden. Da dieses nur unzureichende

Tab. 5.5.: Ligandenfeld-Parameter B_k^q zur Beschreibung der Aufspaltung des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes (Gl. 4.4). Die 27 unabhängigen Stevens-Parameter werden durch Entfaltung der RASSI-Wellenfunktion mittels SINGLE_ANISO erhalten. ^[35,55]

k	q	$B_k^q [cm^{-1}]$	k	q	$B_k^q [cm^{-1}]$
2	-2	0.4053	6	-6	$0.6342 \cdot 10^{-4}$
2	-1	0.6544	6	-5	$-0.1725 \cdot 10^{-3}$
2	0	-2.0424	6	-4	$0.1769 \cdot 10^{-3}$
2	1	3.1212	6	-3	$-0.1217 \cdot 10^{-3}$
2	2	-0.3189	6	-2	$-0.1078 \cdot 10^{-3}$
4	-4	-0.0197	6	-1	$-0.4766 \cdot 10^{-4}$
4	-3	0.0695	6	0	$-0.7937 \cdot 10^{-5}$
4	-2	0.0172	6	1	$-0.1655 \cdot 10^{-4}$
4	-1	-0.0093	6	2	$-0.1634 \cdot 10^{-3}$
4	0	0.0076	6	3	$-0.2298 \cdot 10^{-3}$
4	1	-0.0459	6	4	$0.6207 \cdot 10^{-4}$
4	2	0.0236	6	5	$0.2755 \cdot 10^{-5}$
4	3	0.0661	6	6	$-0.1944 \cdot 10^{-4}$
4	4	-0.0058			

Eigenschaften aufweist, muss mit einer schnellen Relaxation der Magnetisierung gerechnet werden. Diese Annahme wird durch *ac*-SQUID Experimente bestätigt (Abb. 5.5a). Es können keine Maxima im messbaren Bereich festgestellt werden, was bedeutet, dass keine Erhaltung der Magnetisierung möglich ist. Das Anlegen eines schwachen konstanten Hintergrundfeldes (0.1 T, rote Messpunkte: Abb. 5.5a) kann eine schnelle Relaxation unterdrücken, da die Entartung der Zeeman-Zustände aufgehoben wird. Ein Tunneln der Magnetisierung ist nur innerhalb entarteter Energieniveaus möglich, sodass dieser Relaxationspfad gezielt unterdrückt werden kann. Die Tatsache, dass dennoch keine Erhaltung der Magnetisierung beobachtet wird, zeigt dass die schnelle Relaxation thermisch erfolgt. Dies ist in Einklang mit der geringen energetischen Aufspaltung der Austauschzustände, die im Rahmen des Lines-Ansatzes erhalten werden (Add. A.4). Die ersten sechs Austauschzustände der drei Metallionen befinden sich unterhalb einer Wellenzahl. Die angeregten Zustände sind, aufgrund des geringen energetischen Abstandes, bei niedrigen Temperaturen signifikant populiert. Es kann nicht von einer Barriere bezüglich der Magnetisierung gesprochen werden.

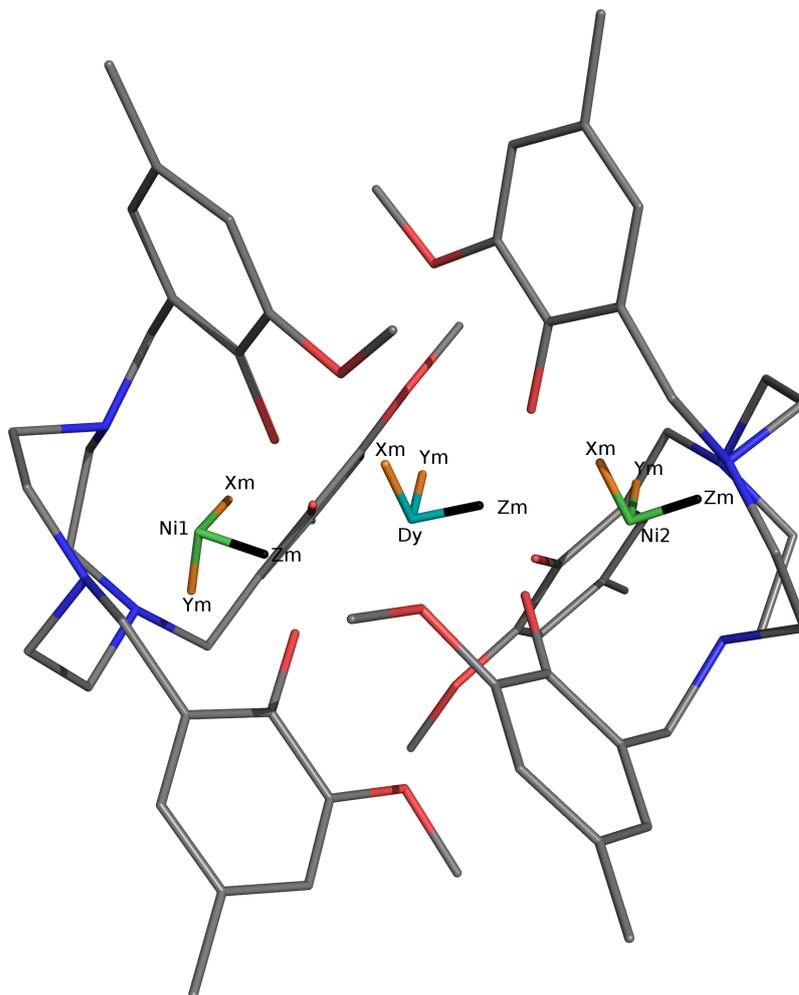


Abb. 5.4.: Vorzugsrichtungen der lokalen magnetischen Achsen der Grundzustände der drei Metallzentren. Triplett-Zustand für Nickel(II) und Grundzustands-Kramers-Dublett für Dysprosium(III).

5.1.2. Wechselwirkung der magnetischen Zentren

Die *dc*-SQUID Daten werden im Rahmen des Lines-Modells zur Quantifizierung der Austauschwechselwirkung der Metallionen genutzt (Abb. 5.5b).^[69–71] Der Lines-Hamiltonian wird auf die Basis der beiden Triplett-Grundzustände der Nickel(II)-Ionen und der energetisch drei niedrigsten Kramers-Dubletts des Dysprosium(III)-Ions angewendet (Gl. 5.1). Aufgrund der identischen Ni-Dy Distanz, kann in guter Näherung angenommen werden, dass die Austauschwechselwirkung beider Paare identisch ist. Somit resultieren drei Parameter. J_{Ni-Dy} beschreibt den Austausch der Nickel(II)- und Dysprosium(III)-Zentren und J_{Ni-Ni} den Austausch der Nickel(II)-Ionen untereinander. zJ erfasst intermolekulare Wechselwirkungen, die im Besonderen im Temperaturbereich unter 50 K eine Rolle spielen.

$$\hat{H}^{Lines} = -J_{Ni-Dy}\hat{S}_{Ni}\hat{S}_{Dy} - J_{Ni-Ni}\hat{S}_{Ni1}\hat{S}_{Ni2} \quad (5.1)$$

Die Kopplung der Nickel(II)-Zentren mit dem Dysprosium(III)-Ion ist schwach ferromagnetischer Natur $J_{Ni-Dy} = 1.2 \text{ cm}^{-1}$. Die Wechselwirkung der Nickel(II)-Ionen über eine Distanz von 6 Å beträgt $J_{Ni-Ni} = 0.7 \text{ cm}^{-1}$.

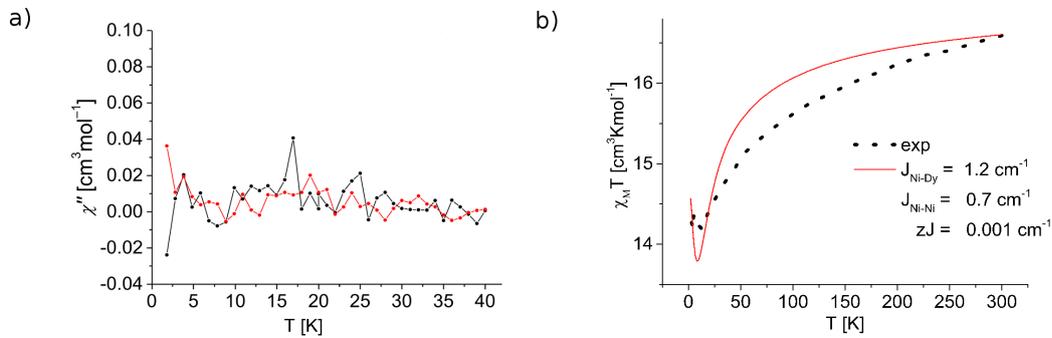


Abb. 5.5.: a) Auftragung der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' gegen die Temperatur T . Die Messpunkte der schwarzen Linie sind ohne ein zusätzliches Hintergrundfeld aufgenommen. Die roten Daten sind bei einem Feld von 0.1 Tesla gemessen. b) Auftragung von $\chi_M T$ gegen die Temperatur T . Die rote Linie entspricht der Simulation durch das Lines-Modell.

5.1.3. Paramagnetische NMR-Experimente

Umfangreiche paramagnetische NMR-Experimente wurden im Arbeitskreis Enders (Universität Heidelberg) von Markus Hiller durchgeführt. Die Spektren der vorliegenden $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$ -Verbindung sind bei 340 K in *o*-Dichlorbenzol gemessen. Die relativen Unterschiede der paramagnetischen Verschiebungen werden mittels des isostrukturellen Ytterbium(III)-Analogons untersucht. Da die Beiträge der Nickel(II)-Ionen in beiden Verbindungen identisch sind, können die relativen Verschiebungseffekte dem Lanthanidzentrum zugeordnet werden. Die Verwendung eines diamagnetischen Ytterbium(III)-Ions reduziert die untersuchten Auswirkungen auf die Anisotropie des Dysprosiums. Die detaillierte Auswertung der spektroskopischen Daten ist in [105, 126, 127] zu finden.

Aus der Menge der beobachteten Signale kann der Suszeptibilitätstensor χ erhalten werden. Der axiale Suszeptibilitätsparameter $\Delta\chi_{ax}$ kann gemäß Gleichung 5.2 mit dem axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D in Zusammenhang gesetzt werden.

$$D = \frac{-30k^2T^2\Delta\chi_{ax}}{\mu_0\mu_B^2g_J^2J(J+1)(2J-1)(2J+3)} \quad (5.2)$$

Mit $g_J = 4/3$, $J = 15/2$ und $\Delta\chi_{ax} = 4.566 \cdot 10^{-31} \text{ m}^3$ resultiert der Parameter $D^{\text{NMR}} = -5.0 \text{ cm}^{-1}$.

Es ist gemeinhin üblich, dass die magnetischen Eigenschaften von Lanthaniden in einer geringeren Pseudospin-Basis bestimmt werden. Dieser Ansatz entspricht im vorliegenden Fall keiner guten Näherung, da die NMR-Experimente bei einer Temperatur von 340 K durchgeführt werden. Bei dieser hohen Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass der ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandterm vollständig populiert ist. In der Basis der *ab initio* bestimmten 16 Zustandsfunktionen des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandtermes des $[\text{Dy}^{3+}(\text{Zn}^{2+})_2(\text{L}^{\text{tacn}})_2]^+$ -Fragmentes (Tab. 5.4), ist der Nullfeldaufspaltungs-Hamiltonian \hat{H}_{ZFS} für den Gesamtgrundzustandsspin $S = 15/2$ formuliert (Gl. 5.3).

$$\hat{H}_{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3}) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (5.3)$$

Die *ab initio* Rechnungen bestimmen den axialen $D = -6.7 \text{ cm}^{-1}$ und den rhombischen Nullfeldaufspaltungsparameter $E = 0.45 \text{ cm}^{-1}$. Die geringe Abweichung von den experimentellen NMR-Daten verdeutlicht die hinreichend genaue Beschreibung des gesamten Grundzustandtermes des Dysprosium(III)-Ions, durch die verwendete *ab initio* Methodologie.

5.1.4. Schlussbetrachtung

Die akurate Beschreibung des *ab initio* berechneten ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandtermes kann, im direkten Vergleich des axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D , mit den paramagnetischen NMR-Resultaten verifiziert werden ($D^{NMR} = -5.0 \text{ cm}^{-1}$; $D^{theo} = -6.7 \text{ cm}^{-1}$). Die Ursache des mangelnden einzelmolekülmagnetischen Verhaltens der Verbindung kann eindeutig auf die unzureichende Axialität des Ligandenfeldes am Dysprosium(III)-Ion zurückgeführt werden (Tab. 5.5). Das Dysprosium(III)-Zentrum ist das magnetische Hauptzentrum der Verbindung, da die Nickel(II)-Ionen isotrope Eigenschaften besitzen ($g_x = g_y \approx g_z$; Tab. 5.3). Die geringe Axialität am Dysprosium(III)-Ion wird durch die geringe Koordinationszahl von sechs Phenolatsauerstoffdonoren verursacht. Hierdurch resultiert die geringe Aufspaltung der Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandtermes, sowie das große transversale Moment des Grundzustand-Kramers-Dubletts ($g_x = 0.15$; $g_y = 0.49$; $g_z = 14.82$; Tab. 5.4). Eine Erhaltung der Magnetisierung, selbst bei geringen Feldern von 0.1 Tesla, ist nicht möglich.

Die ungleiche Orientierung der magnetischen Vorzugsachsen des Ni1-Ions im Vergleich zu den Ni2- und Dy-Zentren spielt nur eine untergeordnete Rolle und kann nicht als Ursache dieses Verhaltens betrachtet werden. Die Magnetisierung des magnetischen Hauptzentrums (Dy) findet nicht statt, woran die isotropen Nachbarn (Ni1; Ni2) keinen Anteil haben. Die Wechselwirkung der Nickel(II)-Dysprosium(III)-Paare ist in Analogie mit Kapitel 4.2.1 ebenfalls schwach ferromagnetischer Natur ($J_{Ni-Dy} = 1.2 \text{ cm}^{-1}$). Die Quantifizierung des genauen Wertes muss mit Vorsicht betrachtet werden. Die Abweichung der Simulation von den experimentellen *dc*-SQUID Daten ist mit einer Standardabweichung $\sigma = 0.31$ höher als üblich. Der Fehler der Simulation beträgt einige Wellenzahlen. Das Vorzeichen der Kopplungskonstante und somit die Art der Wechselwirkung sind jedoch als korrekt anzusehen, da der Kurvenverlauf nachgebildet werden kann. Die hohe Abweichung ist nicht auf die Ungenauigkeit in der *ab initio* ermittelten Basisfunktionen rückzuführen, da diese gegen die paramagnetischen NMR-Experimente bestätigt sind. Vielmehr zeigt der vorliegende Fall die Grenzen des Lines-Modells auf. Dieses wird exakt im Grenzfall der Wechselwirkung von Heisenberg- ($g_x = g_y = g_z$) und Ising-Ionen ($g_x = g_y = 0$; $g_z \gg 0$; Kap. 2.5.5). Die starke Abweichung des Dysprosium(III)-Zentrums vom Ising-Verhalten liegt als Ursache nahe. Dennoch kann eine gute Näherung und die Art der Wechselwirkung durch das Lines-Modell quantifiziert werden.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es in detaillierten theoretischen Studien, anhand experimentell gut charakterisierten Verbindungen, ein weitreichendes Verständnis der Ursachen unterschiedlicher magnetischer Anisotropie in oligonuklearen Lanthanid- und Lanthanid-Übergangsmetall-Verbindungen zu erlangen. Die theoretische Beschreibung stellt eine große Herausforderung dar, jedoch ist die angewandte Methodologie in der Lage, die experimentellen magnetischen Daten in guter Genauigkeit zu reproduzieren. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Grundzustandsterme der beteiligten magnetischen Zentren hinreichend genau beschrieben werden. Darüber hinaus sind detaillierte Aussagen über die elektronische Grundstruktur und das Ligandenfeld, in dem sich die Metallionen befinden, möglich. Mittels der effektiven Hamiltonian Theorie konnten g - und D -Tensoren, auch aus Pseudospin-Formulierungen des magnetischen Hamiltonians, bestimmt werden.

Die erhaltenen Erkenntnisse lassen folgende zentrale Schlussfolgerungen für Dysprosium(III)-Ionen zu:

1. Die energetische Aufspaltung des ersten angeregten Kramers-Dubletts zum Grundzustand-Kramers-Dublett sollte mindestens 100 cm^{-1} betragen.
2. Die transversalen Komponenten g_x und g_y des g -Tensors sollten gleich groß und nicht höher als 0.2 sein. Die axiale Komponente g_z sollte mindestens 18 betragen.
3. Die Abweichung der magnetischen Achse Z_M der einzelnen Kramers-Dubletts sollte nicht mehr als $3\text{-}4^\circ$ betragen.

All diese Eigenschaften können in einem stark axialen Ligandenfeld beobachtet werden. Hierbei ist besonders die Anzahl und Art der Donoren entscheidend, wie an den dinuklearen NiDy- (Kap. 4.2.1) und CoDy-Verbindungen (Kap. 4.2.2) und dem trinuklearen Ni₂Dy-Komplex (Kap. 5.1) im Besonderen deutlich wird. Die Dysprosium(III)-Zentren der dinuklearen Verbindungen unterscheiden sich in der Koordination des Pivalat- und Wasser-Koliganden. Bei NiDy erfolgt die Bindung des stärkeren Pivalat-Sauerstoff-Donors

entlang der magnetischen Achse Z_M , was im direkten Vergleich mit CoDy zu einer stärkeren Axialität des Grundzustand-Kramers-Dubletts und ersten angeregten Kramers-Dubletts führt.

Die gewünschte Ising-Struktur der lokalen magnetischen Zentren wird durch mindestens acht starke Donoren in symmetrischer Anordnung erhalten. Die einfach überdachte pentagonale Bipyramide führte in NiDy zu guten Resultaten.

Das trigonal prismatische Koordinationspolyeder der Ni₂Dy-Verbindung zeigt eine axiale Komponente, die jedoch zu schwach ausgeprägt ist. Aus der Ni₂Dy-Verbindung kann die Erkenntnis gewonnen werden, dass eine Koordinationszahl von mindestens acht am Lanthanidion vorliegen sollte, um ein hinreichend starkes Ligandenfeld zu erzeugen.

In oligonuklearen Verbindungen hat sich die kollineare Orientierung der magnetischen Achsen als besonders delikate erwiesen. Dies stellt im Besonderen bei der Verwendung mehrerer anisotroper Zentren eine Herausforderung dar (Kap. 4.1.2 & 4.2.2). Selbst bei stark axialer lokaler Symmetrie der Metallzentren, ist kein Einzelmolekülmagnet vorbestimmt. Die effektive Barriere der Magnetisierung gilt nur entlang der axialen Komponente. Die komplanare Anordnung mehrerer hoher magnetischer Momente führt gemeinhin zu einer schnellen Relaxation über die transversale Komponente. Diese ermöglicht Spin-Phonon-Relaxationspfade und ein Tunneln der Magnetisierung.

Diese Problematik kann generell vermieden werden, indem ein stark anisotropes Zentrum mit einem oder mehreren isotropen Metallionen kombiniert wird. So wird entlang der Vorzugsrichtung des magnetischen Hauptzentrums ein verstärkender Effekt durch die isotropen Nebenzentren beobachtet (Kap. 4.2.1). Abgesehen von Nickel(II)-Zentren kann von diamagnetischen Ionen der 3d-Übergangsmetallreihe, beispielsweise *low-spin* Eisen(II) oder Zink(II), ein vergleichbares Resultat erwartet werden.

Die dinuklearen Verbindungen bieten durch asymmetrische Koordination der Koliganden keine Systematik. Der Vorteil der trinuklearen Verbindung, auf Basis des L^{tacn}-Liganden mit einem Triazacyclononan-Rückgrat, sind die symmetrischen und vorher-sagbaren Koordinationspolyeder aller Metallzentren (Abb. 5.1). Die Koordinationszahl am Dysprosium(III)-Zentrum lässt sich jedoch nicht von sechs auf acht erhöhen, ohne die Koordinationsgeometrie am 3d-Übergangsmetall-Ion zu brechen. Dinukleare Verbindungen des 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan basierenden Liganden H₄L^{cy} bieten vier 2-Methoxy-4-methylphenolat-Reste, die eine Koordinationszahl von acht am zentralen Lanthanid-Zentrum ermöglichen (Abb. 4.11). Von homotrinuklearen Verbindungen mit

drei Ising-artigen Zentren können keine einzelmolekülmagnetische Eigenschaften erwartet werden, da die unterschiedliche Symmetrie der drei Koordinationsstellen und ihre relative Ausrichtung zueinander nicht zu einer Kollinearität der magnetischen Vorzugsrichtungen aller Zentren führen kann. Eine heterotrinukleare 4f-Verbindung, mit beispielsweise zwei isotropen Gadolinium(III)-Zentren und einem Dysprosium(III)-Zentrum, stellt ein großes präparatives Hindernis dar.^[105] Die Verwendung von 3d-Übergangsmetall-Ionen scheidet, aufgrund der Koordinationszahl, aus. Dies demonstrieren die dinuklearen 3d-4f-Analoga (Kap. 4.2), da in diesem Fall die Koordination von zwei der vier 2-Methoxy-4-methylphenolat-Reste resultiert. Ein völlig neuer Ansatz wäre der Einsatz diamagnetischer 5d-Übergangsmetall-Zentren, wie beispielsweise Gold(I/III), Osmium(II/IV) oder Iridium(I/III). Eine zweistufige Synthese der sukzessiven Koordination, erst des späten Übergangsmetalls und anschließend des Lanthanidzentrums, zur Bildung des entsprechenden trinuklearen Komplexes ist denkbar und sehr wahrscheinlich zielführender als heteronukleare 4f-Verbindungen (Abb. 6.1).

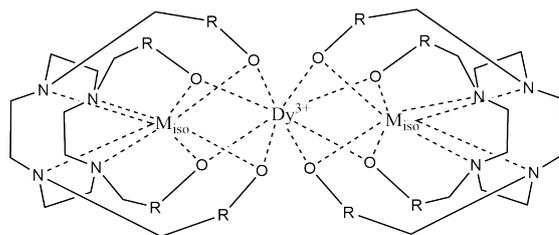


Abb. 6.1.: Schematische Auftragung eines heterotrinuklearen 5d-4f-Komplexes mit dem Liganden H_4L^{cyc} (Abb. 4.11).

Wird bei einer Verbindung eine hinreichend starke Axialität am Dysprosium(III)-Zentrum beobachtet, kann die Substitution des magnetischen Zentrums mit einem Terbium(III)-Ion in Erwägung gezogen werden. Die Bistabilität des Grundzustandes ist eine Voraussetzung für die Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten. Der große Vorteil der ungeraden Elektronenkonfiguration des Dysprosium(III)-Ions ist die inherente Entartung in Dublett-Zustände bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes, aufgrund des Kramers-Theorems. Da Tunneleffekte jedoch nur innerhalb entarteter Energieniveaus erlaubt sind, ist diese Eigenschaft Fluch und Segen gleichermaßen. In einem stark axialen Ligandenfeld wird für die elektronische Struktur des Terbium(III)-Ions ein nahezu bistabiler Grundzustand erhalten. Dies erlaubt die Stabilisierung einer gewählten Magnetisierung, ohne eine mögliche Relaxation der selben über Tunneleffekte.

Die vorgestellten Erkenntnisse und Konzepte bieten gute Anhaltspunkte, die bei der Evaluierung eines Ligandensystems beachtet werden müssen. Bei Einhaltung der gegebenen Systematik kann die Wahrscheinlichkeit einen Einzelmolekülmagneten zu synthetisieren drastisch gesteigert werden.

Bisher ist im Rahmen dieser Schlussbetrachtung eine Vielzahl an magnetostrukturellen Korrelationen vorgestellt worden, die maßgeblich dem präparativen Chemiker von Nutzen sind. Im folgenden wird auf die Aspekte der theoretischen Beschreibung der magnetischen Anisotropie eingegangen und ein entsprechender Ausblick gewagt.

Die exakte Beschreibung eines einzelnen magnetischen Zentrums stellt noch immer eine enorme Schwierigkeit dar. Die effektive Hamiltonian-Theorie in Verbindung mit der angewandten *ab initio* Methodik ist in der Lage wichtige magnetische Kenndaten zu liefern. Die effektiven Operatoren, sowie der Pseudospin-Formalismus müssen jedoch mit der nötigen Achtsamkeit betrachtet werden. Die Abweichung vom tatsächlichen Spin des Systems muss auf Basis einer plausiblen Grundlage erfolgen, andernfalls sind die erhaltenen effektiven Parameter (g und D) nur losgelöst von jeder physikalischen Grundlage zu betrachten. Dies ist in der Formulierung des effektiven Hamiltonian begründet, dessen effektive Operatoren in Potenzreihen des Pseudospins entwickelt werden, um eine Übereinstimmung mit dem Magnetismus der Verbindung zu erreichen. Im Verlauf dieser Arbeit wurde in einigen Fällen auf den Pseudospin-Formalismus verzichtet (Kap. 4.1.1 & Kap. 5.1.3), da das gesamte Grundzustands-Multiplett berücksichtigt werden musste. Die Verwendung des minimalen Pseudospins $S = 1/2$, kann bei Kramers-Ionen nur bei einer hinreichend großen energetischen Aufspaltung der Kramers-Dubletts gerechtfertigt werden. Daher wurden die Simulationen der magnetischen Daten im Rahmen des Lines-Modells in einer höheren Pseudospin-Basis ausgeführt, wenn aufgrund der niedrigen Energiedifferenz der Zustände des Grundzustand-Multipletts, von deren Einfluss auf magnetische Eigenschaften ausgegangen werden musste (Kap. 5.1.2).

Die präsentierte Methodologie ist in der Lage das Grundzustands-Multiplett hinreichend genau zu charakterisieren. Die Abweichung der angeregten Zustände von den beobachteten optischen Anregungen in MCD-Spektren ist jedoch bezeichnend. Dies ist auf den Mangel an dynamischer Korrelation in den Rechnungen zurückzuführen. Auf den Grundzustand der kontrahierten 4f-Valenzschale führt diese zu einer systematischen Verschiebung aller Zustände und wird daher in guter Näherung vernachlässigt. Die relativen Energieunterschiede zu angeregten Multipletts sind jedoch gravierender. Durch die Verwendung von CASPT2 ist kaum eine Verbesserung zu erzielen, da die Ortsorbital-

Koeffizienten der CASSCF-Wellenfunktion nicht optimiert werden. Diese wird wiederum zum Aufbau der SI-Matrix verwendet, wodurch in den Spin-Bahn-gekoppelten Zuständen der Verlust eines großen Anteils der dynamischen Korrelation resultiert. Eine Möglichkeit ist die Verwendung expliziter angeregter Determinanten die dem CAS-Raum hinzugefügt werden und eine sukzessive Optimierung der Wellenfunktion. Mit dem Fortschritt der technischen Möglichkeiten kann DDCI in einigen Jahren ein vielversprechender Ansatz für Lanthanide und Übergangsmetalle sein. Die explizite Behandlung der dynamischen Korrelation sollte zu einer besseren Übereinstimmung mit optischer Elektronenspektroskopie führen. Desweiteren lassen sich hieraus zuverlässige Aussagen über die Beimischung angeregter Multipletts zum Grundzustand-Multiplett treffen, was wiederum für die Gestalt der magnetischen Anisotropie und magnetostrukturelle Korrelationen interessant ist.

Eine Voraussetzung hierfür ist die Erhebung einer zunehmenden Anzahl optischer Elektronenspektren von Lanthanidverbindungen und die Interpretation dieser. Eine Möglichkeit die Auswertung der Spektren in Zukunft zu erleichtern, bietet der präsentierte Ansatz bereits. Die Ligandenfeldparameter der Stevens-Formulierung, aus der Entfaltung der RASSI-Wellenfunktion, können als Startparameter für eine Verfeinerung des Ligandenfeldes genutzt werden.

A. Addenda

A.1. POLY_ANISO Skripte

```
input_template
&POLY_ANISO
nneq
 2 T
 1 1
 2 2
pair
1
1 2 jot1
ZJPR
zJ
MLTP
2
2 2
coor
-10.03100000 -2.30000000 -16.48700000
-11.27500000 -2.51900000 -12.90900000
hexp
texp
END
```

```
shell_template
#!/bin/bash
#-----#
export CurrDir=$PWD
export AnisoDir=$PWD
export PolyAnisoDir=/export/home/dmueller/bin/polyaniso/package
export WorkDir=$CurrDir/OUTF
#-----#
mkdir $WorkDir
cd $WorkDir

ln -fs $AnisoDir/DyLu.aniso $WorkDir/aniso_1.input
```

A. Addenda

```
ln -fs $AnisoDir/LuDy.aniso $WorkDir/aniso_2.input
ln -fs $CurrDir/chitexp.input $WorkDir/chitexp.input
ln -fs $CurrDir/magnexp.input $WorkDir/magnexp.input
mv $CurrDir/INPUT $WorkDir/poly_aniso.input

# run the Poly_Aniso calculation
$PolyAnisoDir/poly_aniso_x86_64.exe > $WorkDir/OUTF.out
mv $WorkDir/OUTF.out $CurrDir/OUTF.out

#cleanup
cd $CurrDir
rm -rf $WorkDir
exit
```

gnuplot_template

```
set title "ChiT vs T"
set xlabel "T [K]"
set ylabel "ChiT [cm3*K/mol]"
set autoscale
set key bottom right
set style line 1 lc rgb '#0060ad' lt 1 lw 2 pt 7 ps 0.5 # --- blue
set style line 2 lc rgb '#dd181f' lt 1 lw 2 pt 5 ps 0.5 # --- red
set terminal png size 900,700
set output 'output.png'
plot "testfile" using 1:2 title 'Experiment' with linespoints ls 1, \
     "testfile" using 1:3 title 'Simulation' with linespoints ls 2
```

launch_fit_dimer

```
#!/bin/bash

# always run this script from where your chitexp.input, input_template and *.aniso
# files are !
CurrDir=$PWD
# the basename of the output files you are generating.
# You can put whatever you want here except for spaces or special characters !
BaseName="DyDy"
# get number of datapoints from chitexp.input
dp=$(head -n1 chitexp.input)

arrJ1=( -0.8 -0.9 -1.0 -1.1 -1.2 -1.3 -1.4 -1.8 -1.9 -2.0 -2.1 -2.2 -2.3 -2.4 )
arrzJ=( 0.03 0.025 0.02 0.015 0.01 )
for i in "${arrJ1[@]}"
do
  for j in "${arrzJ[@]}"
  do echo $i $j
    if [ ! -f $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.out ]; then
```

```
sed -e "s/jot1/$i/g" -e "s/zJ/$j/g" $CurrDir/input_template >& \
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.in
sed -e "s/INPUT/${BaseName}_${i}_${j}\.in/g" -e "s/OUTF/${BaseName}_${i}_${j}/g" \
$CurrDir/shell_template > $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}_run_script
chmod 755 $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}_run_script
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}_run_script
rm $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}_run_script
fi
grep -A$((dp+12)) "CALCULATION OF THE MAGNETIC SUSCEPTIBILITY" \
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.out | awk '{print $8}' | tail -n${dp} > \
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.CHIT
head -n$((dp+1)) chitexp.input | tail -n${dp} > exp
if [ -f $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplotdata ]; then
  rm $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplotdata
fi
paste exp $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.CHIT > \
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplotdata
rm exp
sed -e "s/testfile/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplotdata/g" -e \
"s/output\.png/${BaseName}_${i}_${j}\.png/g" $CurrDir/gnuplot_template >& \
$CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplot
gnuplot $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplot
rm $CurrDir/${BaseName}_${i}_${j}.gnuplot
done
done
if [ -f $CurrDir/ST.DEV.CHIT ]; then rm $CurrDir/ST.DEV.CHIT
fi
grep ST.DEV.CHIT *.out |sort -k2 >> ST.DEV.CHIT
```

A.2. 4f-4f-Verbindungen

A.2.1. $[\text{Gd}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

Gd1	
spin-orbit state 1. energy(1) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 2. energy(2) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 3. energy(3) =	12.940 cm-1.
spin-orbit state 4. energy(4) =	12.940 cm-1.
spin-orbit state 5. energy(5) =	29.554 cm-1.
spin-orbit state 6. energy(6) =	29.554 cm-1.
spin-orbit state 7. energy(7) =	55.674 cm-1.
spin-orbit state 8. energy(8) =	55.674 cm-1.
x , y , z -- initial Cartesian axes	
Xm, Ym, Zm -- main magnetic axes	
g TENSOR:	

MAIN VALUES	MAIN MAGNETIC AXES
-----	----- x ----- y ----- z ---
gX = 2.000533869	Xm -0.546975 -0.677475 -0.491778
gY = 2.000420740	Ym 0.824909 -0.536262 -0.178740
gZ = 1.999854944	Zm -0.142630 -0.503439 0.852177

Gd2	
spin-orbit state 1. energy(1) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 2. energy(2) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 3. energy(3) =	27.971 cm-1.
spin-orbit state 4. energy(4) =	27.971 cm-1.
spin-orbit state 5. energy(5) =	60.394 cm-1.
spin-orbit state 6. energy(6) =	60.394 cm-1.
spin-orbit state 7. energy(7) =	112.048 cm-1.
spin-orbit state 8. energy(8) =	112.048 cm-1.
g TENSOR:	

MAIN VALUES	MAIN MAGNETIC AXES
-----	----- x ----- y ----- z ---
gX = 1.999790279	Xm 0.930284 -0.312055 0.192855
gY = 2.000069789	Ym -0.101940 0.285108 0.953059
gZ = 2.000767376	Zm -0.352392 -0.906275 0.233421

A.2.2. $[\text{Dy}_2(\text{Bpmb})(\text{OAc})_4]\text{PF}_6$

Dy1	
spin-orbit state 1. energy(1) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 2. energy(2) =	0.000 cm-1.
x , y , z -- initial Cartesian axes	
Xm, Ym, Zm -- main magnetic axes	
g TENSOR:	

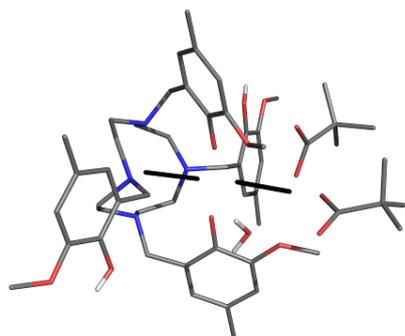
MAIN VALUES	MAIN MAGNETIC AXES
-----	----- x ----- y ----- z ----
gX = 0.051306482	Xm -0.673941 -0.596552 -0.435807
gY = 0.080685549	Ym 0.223480 -0.726878 0.649388
gZ = 19.677427939	Zm -0.704173 0.340255 0.623191

Dy2	
spin-orbit state 1. energy(1) =	0.000 cm-1.
spin-orbit state 2. energy(2) =	0.000 cm-1.
g TENSOR:	

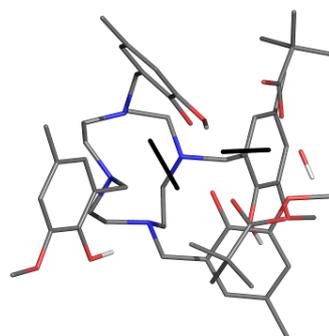
MAIN VALUES	MAIN MAGNETIC AXES
-----	----- x ----- y ----- z ----
gX = 0.152265059	Xm -0.058101 -0.817646 0.572782
gY = 0.178474603	Ym 0.807688 -0.375713 -0.454401
gZ = 19.509319610	Zm 0.586741 0.436228 0.682232

A.3. 3d-4f-Verbindungen

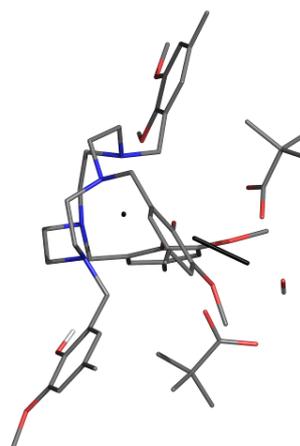
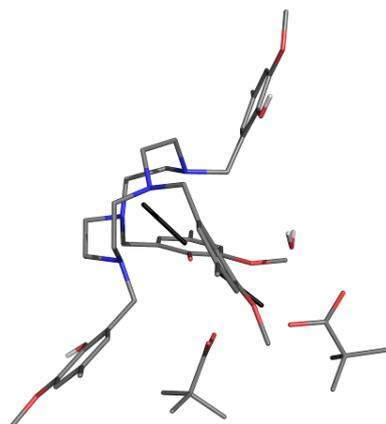
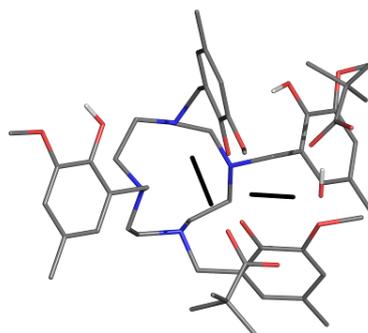
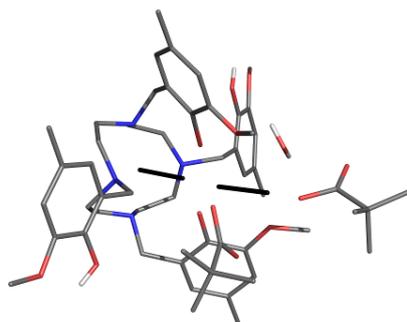
Orientierung der magnetischen Hauptachse Z_M der Metallzentren als schwarze Linie in unterschiedlichen Orientierungen der Komplexverbindungen.



NiDy



CoDy



A.3.1. $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]\text{ClO}_4$

Energien und Komponenten des g -Tensors der acht Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes des Dy^{3+} -Ions der $[\text{Ni}(\text{Dy}(\text{piv})_2(\text{OH}_2))\text{H}_2\text{L}^{\text{cyc}}]^+$ -Verbindung. ANO-RCC-VDZP-Basis; RASSI-SO gekoppelte CAS(9,7)-Wellenfunktion. Berücksichtigt sind alle 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts.

Dysprosium(III)-Grundzustand				
KD	cm-1	gx	gy	gz
1	0	0.0079	0.0116	19.7537
2	235	0.0588	0.0679	16.4163
3	343	1.3593	1.7544	13.0421
4	409	0.8982	3.0485	10.6695
5	481	8.2910	5.3901	2.0034
6	557	3.1179	4.2112	11.0009
7	603	0.2843	0.4846	18.6040
8	651	0.2916	0.9021	18.3984

ZFS Matrix Nickel(II)-Grundzustand							
		-1 >		0 >		1 >	
< -1		-2.27159	0.00000	0.23229	0.13146	0.78678	-0.45471
< 0		0.23229	-0.13146	4.54317	0.00000	-0.23229	-0.13146
< 1		0.78678	0.45471	-0.23229	0.13146	-2.27159	0.00000

A.3.2. [Co(Lu(piv)₂(OH₂))H₂L^{cy}c]ClO₄

A.3.2.1. Cobalt(II)-Grundzustände

Grundzustand-Kramers-Dublett ohne MS-CASPT2

g TENSOR:			
x , y , z -- initial Cartesian axes			
Xm, Ym, Zm -- main magnetic axes			

MAIN VALUES		MAIN MAGNETIC AXES	
-----	----	x	y z
gX = 0.808606661	Xm	-0.008325	0.798174 0.602369
gY = 0.947024929	Ym	-0.371650	-0.561709 0.739161
gZ = 7.441127632	Zm	0.928335	-0.217717 0.301318

Quartett-Grundzustand ohne MS-CASPT2

g TENSOR:			
x , y , z -- initial Cartesian axes			
Xm, Ym, Zm -- main magnetic axes			

MAIN VALUES		MAIN MAGNETIC AXES	
-----	----	x	y z
gX = 2.184899064	Xm	-0.028764	0.789621 0.612920
gY = 2.254973643	Ym	-0.368948	-0.578264 0.727659
gZ = 2.529898193	Zm	0.929005	-0.205206 0.307962

Quartett-Grundzustand mit MS-CASPT2

g TENSOR:			
x , y , z -- initial Cartesian axes			
Xm, Ym, Zm -- main magnetic axes			

MAIN VALUES		MAIN MAGNETIC AXES	
-----	----	x	y z
gX = 2.168342113	Xm	-0.030210	0.782313 0.622153
gY = 2.243871538	Ym	-0.366504	-0.587754 0.721263
gZ = 2.508926113	Zm	0.929926	-0.206232 0.304477

A.3.2.2. ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustand

Energien und Komponenten des g -Tensors der acht Kramers-Dubletts des ${}^6H_{15/2}$ -Grundzustandes des Dy^{3+} -Ions der $[Co(Dy(piv)_2(OH_2))H_2L^{cyc}]^+$ -Verbindung. ANO-RCC-VDZP-Basis; RASSI-SO gekoppelte CAS(9,7)-Wellenfunktion. Berücksichtigt sind alle 21 Sextetts, 50 Quartetts und 50 Dubletts.

Dysprosium(III)-Grundzustand				
KD	cm-1	gx	gy	gz
1	0	0.0588	0.1094	19.6509
2	214	1.5922	3.6356	15.0440
3	295	1.9247	5.0259	9.9319
4	390	8.9621	5.5424	1.6136
5	493	1.6851	2.1166	12.1994
6	578	0.0923	0.8848	13.6945
7	653	0.4553	0.7637	16.1918
8	839	0.0345	0.0536	19.3609

A.4. $[\text{Dy}(\text{Ni}(\text{L}^{\text{tacn}}))_2]\text{ClO}_4$

Es werden insgesamt 18 Austauschzustände in der Basis der Triplett-Grundzustände der Nickel(II)-Ionen und des Grundzustand-Kramers-Dubletts des Dysprosium(III)-Ions erhalten. [69–71]

Eigenwerte der Austauschmatrix	
Nr.	Energie in cm-1
1	0.00000000000000
2	0.00000005614812
3	0.54645658775426
4	0.54645662350034
5	0.96477472682874
6	0.96477479459318
7	2.15370441237129
8	2.15370445245130
9	5.74696228159021
10	5.74696235006033
11	7.08810951453914
12	7.08810951926892
13	7.60212200188611
14	7.60212202601461
15	7.76865667465233
16	7.76865669367662
17	11.52410876126865
18	11.52410882702347

B. Literaturverzeichnis

- [1] T. Lis. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallogr. B*, 36, 9, 2042, **1980**.
- [2] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground $S=10$ state in $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 15, 5873, **1991**.
- [3] J. R. Friedman, M. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 76, 20, 3830, **1996**.
- [4] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383, 145, **1996**.
- [5] M. N. Leuenberger, D. Loss. Quantum computing in molecular magnets. *Nature*, 410, 6830, 789, **2001**.
- [6] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny. Will Spin-Relaxation Times in Molecular Magnets Permit Quantum Information Processing? *Phys. Rev. Lett.*, 98, 057201, **2007**.
- [7] L. Bogani, W. Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat. Mat.*, 7, 3, 179, **2008**.
- [8] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain. *Molecular nanomagnets*. Oxford University Press, **2006**.
- [9] R. Street, J. C. Woolley. A Study of Magnetic Viscosity. *Proc. Phys. Soc., London Sec. A*, 62, 9, 562, **1949**.

- [10] J. M. Zadrozny, M. Atanasov, A. M. Bryan, C.-Y. Lin, B. D. Rekker, P. P. Power, F. Neese, J. R. Long. Slow magnetization dynamics in a series of two-coordinate iron (II) complexes. *Chem. Sci.*, 4, 1, 125, **2013**.
- [11] J.-L. Liu, J.-Y. Wu, Y.-C. Chen, V. Mereacre, A. K. Powell, L. Ungur, L. F. Chibotaru, X.-M. Chen, M.-L. Tong. A Heterometallic FeII–DyIII Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropy Barrier. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 47, 12966, **2014**.
- [12] C. R. Ganivet, B. Ballesteros, G. de la Torre, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, T. Torres. Influence of Peripheral Substitution on the Magnetic Behavior of Single-Ion Magnets Based on Homo- and Heteroleptic TbIII Bis (phthalocyaninate). *Chem. Eur. J.*, 19, 4, 1457, **2013**.
- [13] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell. A Ferromagnetically Coupled Mn₁₉ Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 118, 30, 5048, **2006**.
- [14] F. Neese, E. I. Solomon. Calculation of zero-field splittings, g-values, and the relativistic nephelauxetic effect in transition metal complexes. Application to high-spin ferric complexes. *Inorg. Chem.*, 37, 26, 6568, **1998**.
- [15] D. N. Woodruff, R. E. Winpenny, R. A. Layfield. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.*, 113, 7, 5110, **2013**.
- [16] P. Weiss. La variation du ferromagnetisme du temperature. *Comptes Rendus*, 143, 1136, **1906**.
- [17] B. C. Guha. Magnetic properties of some paramagnetic crystals at low temperatures. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 206, pp. 353–373. The Royal Society, **1951**.
- [18] B. Bleaney, K. Bowers. Anomalous paramagnetism of copper acetate. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 214, pp. 451–465. The Royal Society, **1952**.
- [19] J. N. van Niekerk, F. Schoening. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, Cu₂(CH₃COO)₄ · 2 H₂O. *Acta Crystallogr.*, 6, 3, 227, **1953**.
- [20] C. A. Hutchison Jr, B. W. Mangum. Paramagnetic resonance absorption in naphthalene in its phosphorescent state. *J. Chem. Phys.*, 34, 3, 908, **1961**.

-
- [21] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 264, pp. 458–484. The Royal Society, **1961**.
- [22] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts: field dependence of the two-phonon process. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 264, pp. 485–495. The Royal Society, **1961**.
- [23] H. Kramers. General theory of paramagnetic rotation in crystals. In *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, vol. 33, p. 959. **1930**.
- [24] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. ya Koshihara, , Y. Kaizu. Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures: A new category of magnets at the single-molecular level. *J. Phys. Chem. B*, 108, 31, 11265, **2004**.
- [25] P. Zeeman. Über einen Einfluss der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes. *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin*, p. 127, **1896**.
- [26] M. Pryce. A modified perturbation procedure for a problem in paramagnetism. *Proc. Phys. Soc., London Sec. A*, 63, 1, 25, **1950**.
- [27] A. Abragam, M.-H. L. Pryce. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 205, pp. 135–153. The Royal Society, **1951**.
- [28] A. Abragam, M. Pryce. The theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in the copper tutton salts. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 206, pp. 164–172. The Royal Society, **1951**.
- [29] B. Bleaney, K. W. H. Stevens. Paramagnetic resonance. *Rep. Prog. Phys.*, 16, 1, 108, **1953**.
- [30] B. A. Hess, C. M. Marian, U. Wahlgren, O. Gropen. A mean-field spin-orbit method applicable to correlated wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.*, 251, 5, 365, **1996**.
- [31] C. M. Marian, U. Wahlgren. A new mean-field and ECP-based spin-orbit method. Applications to Pt and PtH. *Chem. Phys. Lett.*, 251, 5, 357, **1996**.
- [32] B. Schimmelpfennig, L. Maron, U. Wahlgren, C. Teichtel, H. Fagerli, O. Gropen. On the combination of ECP-based CI calculations with all-electron spin-orbit mean-field integrals. *Chem. Phys. Lett.*, 286, 3, 267, **1998**.

- [33] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, et al. MOLCAS: a program package for computational chemistry. *Comp. Mat. Sci.*, 28, 2, 222, **2003**.
- [34] V. Veryazov, P.-O. Widmark, L. Serrano-Andrés, R. Lindh, B. O. Roos. MOLCAS as a development platform for quantum chemistry software. *Int. J. Quant. Chem.*, 100, 4, 626, **2004**.
- [35] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrady, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, et al. MOLCAS 7: The next generation. *J. Comp. Chem.*, 31, 1, 224, **2010**.
- [36] A. Berning, M. Schweizer, H.-J. Werner, P. J. Knowles, P. Palmieri. Spin-orbit matrix elements for internally contracted multireference configuration interaction wavefunctions. *Mol. Phys.*, 98, 21, 1823, **2000**.
- [37] S. Koseki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon. MCSCF/6-31G (d, p) calculations of one-electron spin-orbit coupling constants in diatomic molecules. *J. Phys. Chem.*, 96, 26, 10768, **1992**.
- [38] S. Koseki, M. S. Gordon, M. W. Schmidt, N. Matsunaga. Main group effective nuclear charges for spin-orbit calculations. *J. Phys. Chem.*, 99, 34, 12764, **1995**.
- [39] S. Koseki, M. W. Schmidt, M. S. Gordon. Effective nuclear charges for the first-through third-row transition metal elements in spin-orbit calculations. *J. Phys. Chem. A*, 102, 50, 10430, **1998**.
- [40] S. Koseki, D. G. Fedorov, M. W. Schmidt, M. S. Gordon. Spin-orbit splittings in the third-row transition elements: Comparison of effective nuclear charge and full Breit-Pauli calculations. *J. Phys. Chem. A*, 105, 35, 8262, **2001**.
- [41] E. U. Condon, G. H. Shortley. *The theory of atomic spectra*. Cambridge University Press, **1951**.
- [42] M. Blume, R. Watson. Theory of spin-orbit coupling in atoms. II. Comparison of theory with experiment. In *Proc. R. Soc. A*, vol. 271, pp. 565–578. The Royal Society, **1963**.
- [43] A. Abragam, B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford University Press, Oxford, **1970**.

-
- [44] B. M. Kozyrev, S. A. Al'tshuler. *Electron paramagnetic resonance in compounds of transition elements*. Wiley, New York, **1974**.
- [45] L. F. Chibotaru, L. Ungur. Ab initio calculation of anisotropic magnetic properties of complexes. I. Unique definition of pseudospin Hamiltonians and their derivation. *J. Chem. Phys.*, 137, 6, 064112, **2012**.
- [46] L. F. Chibotaru. Ab initio methodology for pseudospin Hamiltonians of anisotropic magnetic complexes. *Adv. Chem. Phys.*, 153, 397, **2013**.
- [47] J. H. Van Vleck. *The theory of electric and magnetic susceptibilities*. Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [48] O. Kahn. *Molecular magnetism*. VCH Publishers, Inc.(USA), **1993**.
- [49] R. McWeeny. On the Origin of Spin-Hamiltonian Parameters. *J. Chem. Phys.*, 42, 5, 1717, **1965**.
- [50] K. G. Dyall, K. Faegri Jr. *Introduction to relativistic quantum chemistry*. Oxford University Press, New York, **2007**.
- [51] K. Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proc. Phys. Soc., London Sec. A*, 65, 3, 209, **1952**.
- [52] E. Livioiti, S. Carretta, G. Amoretti. S-mixing contributions to the high-order anisotropy terms in the effective spin Hamiltonian for magnetic clusters. *J. Chem. Phys.*, 117, 7, 3361, **2002**.
- [53] O. Waldmann, H. Güdel. Many-spin effects in inelastic neutron scattering and electron paramagnetic resonance of molecular nanomagnets. *Phys. Rev. B*, 72, 9, 094422, **2005**.
- [54] A.-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L.-P. Heiniger, R. Sessoli, L. Sorace. The origin of transverse anisotropy in axially symmetric single molecule magnets. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 35, 10754, **2007**.
- [55] C. Rudowicz. Transformation relations for the conventional Okq and normalised O'kq Stevens operator equivalents with k= 1 to 6 and $-k \leq q \leq k$. *J. Phys. C Solid State*, 18, 7, 1415, **1985**.
- [56] C. Rudowicz. Transformation relations for the conventional Okq and normalised O'kq Stevens operator equivalents with k = 1 to 6 and $-k \leq q \leq k$ (corrigendum). *J. Phys. C Solid State*, 18, 19, 3837, **1985**.

- [57] C. Rudowicz. On the relations between the zero-field splitting parameters in the extended Stevens operator notation and the conventional ones used in EMR for orthorhombic and lower symmetry. *J. Phys. Condens. Mat.*, 12, 25, L417, **2000**.
- [58] C. Rudowicz. Clarification of terminological confusion concerning the crystal field quantities vs. the effective spin Hamiltonian and zero-field splitting quantities in the papers by Bayrakçeken et al.[Spectrochim. Acta Part A 66 (2007) 462 and 1291]. *Spectrochim. Acta Part A*, 71, 4, 1623, **2008**.
- [59] C. Riplinger, J. P. Kao, G. M. Rosen, V. Kathirvelu, G. R. Eaton, S. S. Eaton, A. Kutateladze, F. Neese. Interaction of Radical Pairs Through-Bond and Through-Space: Scope and Limitations of the Point-Dipole Approximation in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 29, 10092, **2009**.
- [60] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Sol.*, 4, 4, 241, **1958**.
- [61] T. Moriya. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120, 91, **1960**.
- [62] R. Boča. Zero-field splitting in metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 9–10, 757, **2004**.
- [63] R. Boča. *Theoretical foundations of molecular magnetism*. Elsevier, **1999**.
- [64] A. Wilson, J. Lawrence, E. Yang, M. Nakano, D. Hendrickson, S. Hill. Magnetization tunneling in high-symmetry single-molecule magnets: Limitations of the giant spin approximation. *Phys. Rev. B*, 74, 14, 140403, **2006**.
- [65] M. E. Lines. Magnetic Properties of CoCl_2 and NiCl_2 . *Phys. Rev.*, 131, 546, **1963**.
- [66] M. Lines. Orbital angular momentum in the theory of paramagnetic clusters. *J. Chem. Phys.*, 55, 6, 2977, **1971**.
- [67] A. Gingsberg. Magnetic exchange in transition metal complexes vi: Aspects of exchange coupling in magnetic cluster complexes. *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 5, 45, **1971**.
- [68] A. V. Palii, B. S. Tsukerblat, E. Coronado, J. M. Clemente-Juan, J. J. Borrás-Almenar. Orbitally dependent magnetic coupling between cobalt (II) ions: The problem of the magnetic anisotropy. *J. Chem. Phys.*, 118, 12, 5566, **2003**.

- [69] L. Chibotaru, L. Ungur, A. Soncini. The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 22, 4126, **2008**.
- [70] L. Ungur, W. Van den Heuvel, L. F. Chibotaru. Ab initio investigation of the non-collinear magnetic structure and the lowest magnetic excitations in dysprosium triangles. *New J. Chem.*, 33, 1224, **2009**.
- [71] L. F. Chibotaru, L. Ungur, C. Aronica, H. Elmol, G. Pilet, D. Luneau. Structure, magnetism, and theoretical study of a mixed-valence CoII₃CoIII₄ heptanuclear wheel: lack of smm behavior despite negative magnetic anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 37, 12445, **2008**.
- [72] F. A. Saunders, H. N. Russell. New regularities in the spectra of the alkaline earths. *Phys. Rev.*, 2, 22, 201, **1923**.
- [73] J. D. Rinehart, J. R. Long. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.*, 2, 2078, **2011**.
- [74] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, J. R. Long. A N₂-Radical-Bridged Terbium Complex Exhibiting Magnetic Hysteresis at 14 K. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 36, 14236, **2011**.
- [75] H. A. Bethe. Splitting of Terms in Crystals. *Ann. Phys.*, 3, 133, **1929**.
- [76] B. G. Wybourne. *Spectroscopic properties of rare earths*. Interscience Publishers New York, **1965**.
- [77] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In *Math. Proc. Cambridge*, vol. 24, pp. 111–132. Cambridge Univ Press, **1928**.
- [78] J. C. Slater. Note on Hartree's Method. *Phys. Rev.*, 35, 210, **1930**.
- [79] B. O. Roos. *The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations*, pp. 399–445. John Wiley & Sons, Inc., **1987**. ISBN 9780470142943.
- [80] R. J. Bartlett. Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. *J. Phys. Chem.*, 93, 5, 1697, **1989**.
- [81] R. J. Bartlett, M. Musiał. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. *Rev. Mod. Phys.*, 79, 1, 291, **2007**.

- [82] D. I. Lyakh, M. Musiał, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett. Multireference Nature of Chemistry: The Coupled-Cluster View. *Chem. Rev.*, 112, 1, 182, **2012**.
- [83] M. Dolg. *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*. Wiley Online Library, **2015**.
- [84] J. Olsen, B. O. Roos, P. Jørgensen, H. J. A. Jensen. Determinant based configuration interaction algorithms for complete and restricted configuration interaction spaces. *J. Chem. Phys.*, 89, 4, 2185, **1988**.
- [85] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski. Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function. *J. Phys. Chem.*, 94, 14, 5483, **1990**.
- [86] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos. Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function. *J. Chem. Phys.*, 96, 2, 1218, **1992**.
- [87] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, J.-P. Malrieu. Introduction of n-electron valence states for multireference perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 114, 23, 10252, **2001**.
- [88] C. Angeli, R. Cimiraglia, J.-P. Malrieu. n-electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants. *J. Chem. Phys.*, 117, 20, 9138, **2002**.
- [89] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 117, 778, 610, **1928**.
- [90] M. Reiher. Relativistic Douglas–Kroll–Hess theory. *Wiley Interdiscip. Rev. Comp. Mol. Sci.*, 2, 1, 139, **2012**.
- [91] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand. Regular Two-Component Pauli-Like Effective Hamiltonians in Dirac Theory. *Phys. Scr.*, 34, 5, 394, **1986**.
- [92] J. L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, A. M. Martensson-Pendrill. Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure. *J. Phys. B*, 19, 18, 2799, **1986**.
- [93] E. van Lenthe, E.-J. Baerends, J. G. Snijders. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.*, 99, 6, 4597, **1993**.

-
- [94] M. Douglas, N. M. Kroll. Quantum electrodynamical corrections to the fine structure of helium. *Ann. Phys.*, 82, 1, 89, **1974**.
- [95] B. A. Hess. Relativistic electronic-structure calculations employing a two-component no-pair formalism with external-field projection operators. *Phys. Rev. A*, 33, 3742, **1986**.
- [96] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J.-P. Malrieu. Specific CI calculation of energy differences: transition energies and bond energies. *Chem. Phys.*, 172, 1, 33, **1993**.
- [97] J. Pople. The electronic spectra of aromatic molecules II: A theoretical treatment of excited states of alternant hydrocarbon molecules based on self-consistent molecular orbitals. *Proc. Phys. Soc., London Sec. A*, 68, 2, 81, **1955**.
- [98] B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, , P.-O. Widmark. Main Group Atoms and Dimers Studied with a New Relativistic ANO Basis Set. *J. Phys. Chem. A*, 108, 15, 2851, **2004**.
- [99] B. O. Roos, R. Lindh, P. A. Malmqvist, V. Veryazov, , P.-O. Widmark. New Relativistic ANO Basis Sets for Transition Metal Atoms. *J. Phys. Chem. A*, 109, 29, 6575, **2005**.
- [100] P. Å. Malmqvist, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig. The restricted active space (RAS) state interaction approach with spin-orbit coupling. *Chem. Phys. Lett.*, 357, 3, 230, **2002**.
- [101] P. Comba, M. Großhauser, R. Klingeler, C. Koo, Y. Lan, D. Müller, J. Park, A. Powell, M. J. Riley, H. Wadepohl. *Inorg. Chem.*, submitted, **2015**.
- [102] M. Bender, P. Comba, S. Demeshko, M. Großhauser, D. Müller, H. Wadepohl. Theoretically Predicted and Experimentally Observed Relaxation Pathways of two Heterodinuclear 3d-4f Complexes. *Z. anorg. allg. Chem.*, 641, 12-13, 2291, **2015**.
- [103] M. Suzuki, H. Kanatomi, I. Murase. Synthesis and Properties of binuclear Cobalt(II) Oxygen Adduct with 2,6-bis[bis(2-pyridylmethyl)aminomethyl]-4-methylphenol. *Chem. Lett.*, 10, 12, 1745, **1981**.
- [104] A. S. Borovik, V. Papaefthymiou, L. F. Taylor, O. P. Anderson, L. Q. Jr. Models for iron-oxo proteins. Structures and properties of FeIIFeIII, ZnIIFeIII, and FeIIGaIII complexes with (μ -phenoxo)bis(μ -carboxylato)dimetal cores. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 16, 6183, **1989**.

- [105] M. Großhauser. *Inaugural-Dissertation: Molekularer Magnetismus von homo- und heterooligonuklearen phenolatverbrückten 3d-4f-Verbindungen*. Universität Heidelberg, **2015**.
- [106] R. Reisfeld, C. K. Jørgensen. Analogies and Differences Between Monatomic Entities and Condensed Matter. In *Lasers and Excited States of Rare Earths*, vol. 1 of *Inorg. Chem. Concepts*, pp. 1–63. Springer, Heidelberg, **1977**. ISBN 978-3-642-66698-8.
- [107] W. Plass, G. Fries. Synthese und Struktur eines zweikernigen Gadolinium(III)-Komplexes: Magnetische Austauschwechselwirkungen in alkoxyverbrückten Komplexen der Lanthanoiden. *Z. anorg. allg. Chem.*, 623, 8, 1205, **1997**.
- [108] R. Gibbs, D. Wilber, H. White. Terms arising from similar and dissimilar electrons. *Phys. Rev.*, 29, 6, 790, **1927**.
- [109] J. Park. *Inaugural-Dissertation*. Universität Heidelberg, **2015**.
- [110] R. Rana, J. Shertzer, F. Kasetta, R. Garvey, D. Rana, S. Feng. Optical spectra and energy level analysis of Dy³⁺: LaCl₃. *J. Chem. Phys.*, 88, 4, 2242, **1988**.
- [111] L. Ungur, L. F. Chibotaru. Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 20086, **2011**.
- [112] C. Rudowicz, J. Qin. Can the low symmetry crystal (ligand) field parameters be considered compatible and reliable? *J. Lumin.*, 110, 1–2, 39, **2004**.
- [113] M. N. Leuenberger, D. Loss. Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn₁₂-acetate. *Phys. Rev. B*, 61, 1286, **2000**.
- [114] J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill, J. R. Long. Slow magnetic relaxation in a pseudotetrahedral cobalt(ii) complex with easy-plane anisotropy. *Chem. Commun.*, 48, 3927, **2012**.
- [115] J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis. Is ferromagnetism an intrinsic property of the CuII/GdIII couple? 2. Structures and magnetic properties of novel trinuclear complexes with μ -phenolato- μ -oximato (Cu-Ln-Cu) cores (Ln= La, Ce, Gd). *Inorg. Chem.*, 39, 26, 5994, **2000**.
- [116] R. Sessoli, A. K. Powell. Strategies towards single molecule magnets based on lanthanide ions. *Coord. Chem. Rev.*, 253, 19–20, 2328, **2009**. Deutsche Forschungsgemeinschaft Molecular Magnetism Research Report.

- [117] Q.-W. Xie, S.-Q. Wu, C.-M. Liu, A.-L. Cui, H.-Z. Kou. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of dinuclear NiII LnIII complexes based on a flexible polydentate ligand. *Dalton Trans.*, 42, 11227, **2013**.
- [118] E. Colacio, J. Ruiz, A. J. Mota, M. A. Palacios, E. Cremades, E. Ruiz, F. J. White, E. K. Brechin. Family of Carboxylate- and Nitrate-diphenoxo Triply Bridged Dinuclear NiII LnIII Complexes (Ln = Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Y): Synthesis, Experimental and Theoretical Magneto-Structural Studies, and Single-Molecule Magnet Behavior. *Inorg. Chem.*, 51, 10, 5857, **2012**.
- [119] T. D. Pasatoiu, J.-P. Sutter, A. M. Madalan, F. Z. C. Fella, C. Duhayon, M. Andruh. Preparation, Crystal Structures, and Magnetic Features for a Series of Dinuclear [NiII LnIII] Schiff-Base Complexes: Evidence for Slow Relaxation of the Magnetization for the DyIII Derivative. *Inorg. Chem.*, 50, 13, 5890, **2011**.
- [120] E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F. J. White, E. K. Brechin. Strategy for the Rational Design of Asymmetric Triply Bridged Dinuclear 3d-4f Single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.*, 50, 15, 7268, **2011**.
- [121] K. S. Cole, R. H. Cole. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9, 4, 341, **1941**.
- [122] F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi. Effects of 3d-4f Magnetic Exchange Interactions on the Dynamics of the Magnetization of DyIII-MII-DyIII Trinuclear Clusters. *Chem. Eur. J.*, 13, 5, 1602, **2007**.
- [123] M. N. Leuenberger, D. Loss. Spin tunneling and phonon-assisted relaxation in Mn₁₂-acetate. *Phys. Rev. B*, 61, 1286, **2000**.
- [124] L. Ungur, J. J. Le Roy, I. Korobkov, M. Murugesu, L. F. Chibotaru. Fine-tuning the Local Symmetry to Attain Record Blocking Temperature and Magnetic Remanence in a Single-Ion Magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 17, 4413, **2014**.
- [125] C. A. Barta, S. R. Bayly, P. W. Read, B. O. Patrick, R. C. Thompson, C. Orvig. Molecular architectures for trimetallic d/f/d complexes: Structural and magnetic properties of a LnNi₂ core. *Inorg. Chem.*, 47, 7, 2280, **2008**.
- [126] P. Comba, M. Enders, M. Großhauser, M. Hiller, D. Müller, G. Rajaraman, H. Wadepohl. *in preparation*, **2015**.
- [127] M. Hiller. *Inaugural-Dissertation*. Universität Heidelberg, **2016**.

Danksagung

Zu Beginn dieser Aufzählung möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Peter Comba danken. Seine Anleitung, sowie geschickte Fragestellungen und uneingeschränkte Unterstützung erlaubte es mir viel über die Wissenschaft im In- und Ausland zu lernen. Er gewährte mir zu jeder Zeit den nötigen kreativen Freiraum diese Dissertation in die Richtung zu tragen, die ich am interessantesten fand. Abgesehen von meiner Liebe zur theoretischen Chemie, die in den vergangenen Jahren nicht nachgelassen hat, habe ich die Begeisterung zum Skifahren durch ihn entdeckt, was mir viele Jahre noch viel Freude bereiten wird.

Als nächstes möchte ich den Personen danken, die es uneingeschränkt schon am längsten mit mir aushalten müssen. Meinen Eltern. Ich weiß, dass sie unabhängig jeglicher Erfolge stolz auf mich sind, aber ich hoffe das es ihnen Freude bereitet, dass diese Ansammlung unglaublich komplizierter Wörter ihnen gewidmet ist. Ohne ihre Unterstützung hätte ich meine akademische Laufbahn niemals in dieser Form verwirklichen können und dafür bin ich ihnen für immer dankbar.

Meiner eigenen kleinen Familie, die je nach Bedarf immer vor, hinter oder neben mir steht. Ihr wisst was ihr mir bedeutet.

Michael Großhauser, der die letzten Jahre das Auf und Ab des Magnetismus mit mir geteilt hat. Der durch seine hilfsbereite und liebenswürdige Art mir ein guter Freund ist und herausragender Arbeitskollege war.

Den Sekretärinnen Marlies von Schoenebeck-Schilli und Karin Stelzer ohne die alles in seiner Gesamtheit völlig aufgeschmissen wäre.

Johannes Straub, der nicht nur meine Abneigung der Mensa gegenüber teilt und daher allzeit bereit war alternativen Mittagessen nachzustreben, sondern auch für jeden blöden Witz und jede ernste Diskussion.

Maik Jakob für die gemeinsamen Spieleabende, jedes übernachten auf seiner Couch, dem derben Humor und den Fachsimpeleien.

Bianca Pokrandt, dafür das sie diese Arbeit vermutlich öfter gelesen hat als ich und ihre erfrischend fröhliche Art.

Bodo Martin für seine Unterstützung in allen technischen Aspekten.

Marion Kerscher, dafür dass sie sich die Zeit genommen und mir in zwei Tagen Skifahren beigebracht hat. Und für jedes Bier vor der Tür und im Kaffeezimmer.

Michael Westphal und Simone Bosch, die unsere gemeinsame Praktikumsbetreuung unterhaltsam gemacht haben.

Steffen Wunderlich, Martin Maurer und Arkadius Waleska die mir während meines ersten Forschungspraktikums im AK Comba (2008), eine wunderbare Zeit beschert haben.

Anna-Maria Rensland, Kathrin Benzing, Nina Mehrkens, Annika Eisenschmidt, Katharina Rübenacker und Asha Roberts für die großartige und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Gesegnet sind die Rübennasen Michael Porz und Sebastian Kopf, denen ein halber Dinar nicht genug ist für ihre ganze verdammte Lebensgeschichte.

Antje Bremer, die mich seit dem Gymnasium durch das gesamte Studium hindurch begleitet hat. Mir eine wunderbare Mitbewohnerin und in allen Lebenslagen für mich da war.

Markus Rössler der mir für lange Zeit ein wunderbarer Büropartner war.

Prof. Dr. Rajaraman Gopalan, Saurabh K. Singh, Subrata Tewary, Tulika Gupta die mich in aller Herzlichkeit in ihre Gruppe am IIT Bombay aufgenommen haben.

Dr. Liviu Ungur für viele fruchtbare Diskussionen und Email-Korrespondenzen.

Prof. Dr. Mark Riley für die detaillierte Ligandenfeldbetrachtung der MCD-Spektren und die gemeinsamen Tage in denen wir uns durch den CONDON-Code gewählt haben.

Markus Hiller für die Auswertung und Messung der paramagnetischen NMR-Spektren und interessante Diskussionen.

Alle die ich vergessen habe und die meinen Studienweg begleitet haben.

**Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität
Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Theoretische Beschreibung der magnetischen Anisotropie in oligonuklearen 3d-4f-
Verbindungen

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner
unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß
aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.

3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In-
oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorge-
legt.

4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.

5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Fol-
gen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir
bekannt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine
Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Eggenstein, 27.10.2015