

Molekylære magnetiske materialer

- studeret med neutroner

Vekselvirkninger mellem uparrede elektroner, der ikke er engageret i kemisk binding mellem atomer, giver molekyler magnetiske egenskaber. Enkelte molekyler kan derfor fungere som individuelle magneter, logiske enheder, kølere mv. Vekselvirkningerne, der bestemmer de magnetiske egenskaber, kan undersøges effektivt vha. neutronteknikker.

Når man lagrer data på sin harddisk, er der tale om magnetisk hukommelse. Vekselvirkninger mellem uparrede elektroner i atomerne i det materiale, harddisken består af, skaber små magnetfelter, der som små stangmagneter kan vendes i to forskellige retninger svarende til nuller og ettaller. Harddisken kan holde på informationen, fordi det kræver energi at vende retningen på de små magneters poler.

Tidligere anså man magnetisk hukommelse som et fænomen, der kun kunne observeres, når et meget stort antal uparrede elektroner vekselvirker i domæner i faste stoffer (som i en harddisk eller en køleskabsmagnet). Stærke vekselvirkninger mellem de uparrede elektroner gør, at de magnetiske momenter for et helt domæne skal vendes samtidigt for at ændre retningen på magnetens poler.

I begyndelsen af 1990'erne skete et paradigmeskift indenfor forståelsen af de magnetiske egenskaber af molekylære forbindelser: Man fandt, at nogle molekyler kunne opføre sig ligesom makroskopiske magneter og udvise magnetisk hukommelse. I modsætning til klassiske magneter, hvor vekselvirkning mellem elektroner i store domæner skaber barrieren for at ændre magnetiseringen, så er det på det molekylære plan indbyggede energibarrierer i molekylet, som gør ændringen af molekylets magnetisering til en langsom proces. Enkeltmolekyle-magneter er interessante, fordi de principielt repræsenterer den tætteste informationslagring, man kan forestille sig.

Der er dog store praktiske problemer forbundet med at anvende enkelte molekyler til magne-

tisk informationslagring. Dels er det vanskeligt at adressere de enkelte molekyler tilstrækkeligt hurtigt, og dels fungerer den magnetiske hukommelse af enkeltmolekyle-magneter stadig kun ved temperaturer, der er for lave til at være praktisk anvendelige.

Informationslagring er dog ikke den eneste potentielle anvendelse af enkeltmolekyle-magneter. Hvis man er i stand til at sammenknytte informationen indeholdt i de magnetiske tilstande for flere enkeltmolekyle-magneter og foretage operationer på disse kollektive tilstande, så har man konstrueret en såkaldt kvantecomputer. I denne sammenhæng er levetiderne af de magnetiserede tilstande, og dermed temperaturbegrænsningerne, mindre væsentlige. Derfor repræsenterer kvantecomputing nok det mest realistiske anvendelsesperspektiv for enkeltmolekyle-magnetisme.

Hvad er en molekylær magnet?

En god molekylær magnet er indrettet sådan, at den har en lav energi, når dens magnetiske moment er ensrettet eller modsat rettet af et ydre magnetisk felt, mens den har en høj energi, når dets magnetiske moment er vinkelret på et ydre magnetfelt. Der ved opstår der en energibarriere for at vende magnetiseringen (magnetpolerne) for molekylet, hvilket er afgørende for at molekylet kan "holde på" sin magnetisering.

For at forstå og optimere egenskaberne af molekylære magnetiske materialer er det helt afgørende at kunne bestemme den energimæssige fordeling af

Forfatterne



Kasper Steen Pedersen, postdoc ved CRPP Bordeaux, tidligere ph.d.-studerende ved KU
ksp@kiku.dk



Mikkel Agerbæk Sørensen, ph.d.-studerende, mikkel.agerbaek@chem.ku.dk



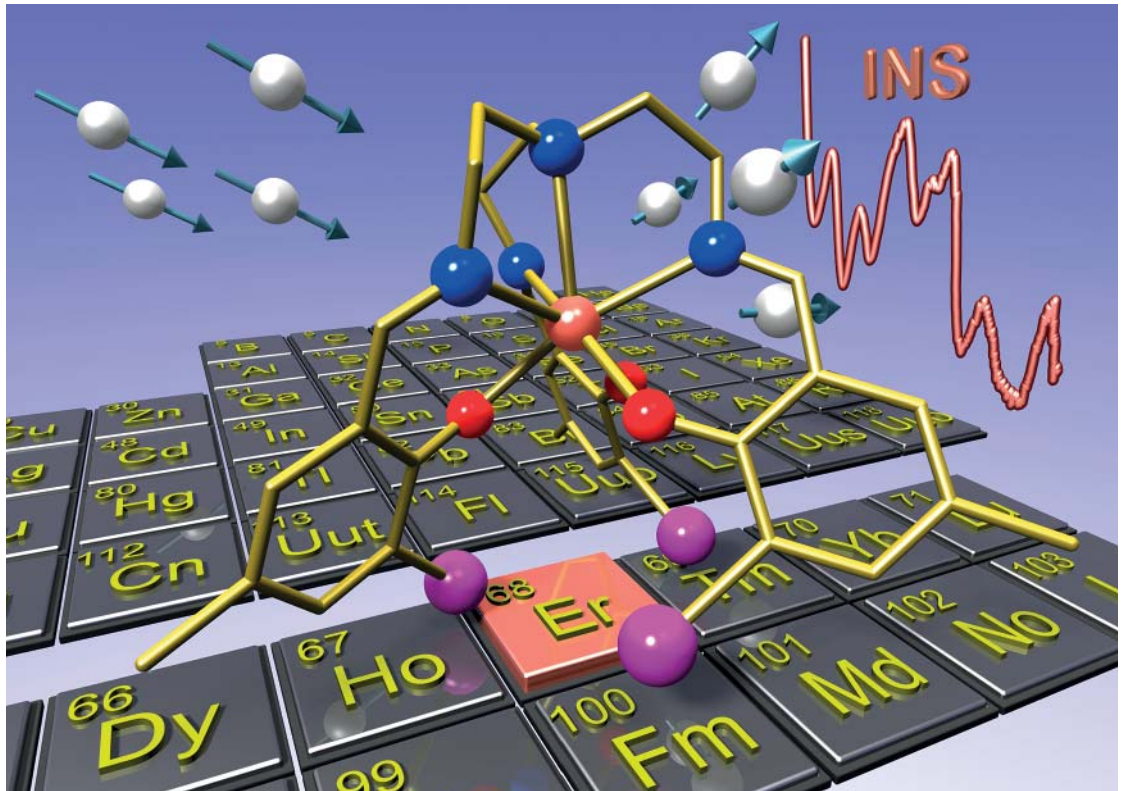
Högni Weihe, lektor
weihe@kiku.dk



Jesper Bendix, professor, bendix@kiku.dk

Alle ved Kemisk Institut Københavns Universitet

En enkeltmolekyle-magnet, der kun indeholder et enkelt magnetisk center (Er^{3+} ; et af lanthanoid-grundstofferne) vekselvirker med neutroner og giver et informationsrigt spektrum (orange, til højre) som afslører hvordan omgivelserne har påvirket energiniveauerne på metalcenteret.



de lavtliggende tilstande, som bidrager til molekylets magnetiske egenskaber. Magnetiske vekselvirkninger foregår på en energiskala, som er meget velegnet til eksperimenter med såkaldt uelastisk neutronspredning. Med denne teknik er det muligt direkte at observere energiforskelle mellem tilstande, der fremkommer, når metalioner vekselvirker indbyrdes. Man får derved direkte bestemt styrken af vekselvirkningen mellem de magnetiske byggesten, der indgår. Desuden er neutronspektroskopi meget velegnet til at undersøge effekten af de umiddelbare omgivelser (det såkaldte ligandfelt) på energiniveauerne af de tunge grundstoffer, herunder de grundstoffer, der er beslægtede med uran (actinoiderne) og de sjældne jordarter (lanthanoiderne), som er nogle af de vigtigste grundstoffer for molekylære magnetiske materialer.

Molekylære magneter med en enkelt metalion

Den simpleste molekylære magnet, man kan forestille sig, har et enkelt metalcenter og helst med mange uparrede elektroner. Lanthanoiderne (cerium-lutetium) tilhører de såkaldt sjældne jordarter og udgør den ene halvdel af det periodiske systems f-blok, som omfatter grundstoffer med delvist fyldte f-orbitaler. Fra resten af det periodiske system kender vi s-orbitaler (kommer i sæt af én), p-orbitaler (kommer i sæt af tre), og måske endda d-orbitaler (som fyldes i midten af det periodiske system og som kommer i sæt af fem). f-orbitalerne er der derimod syv af, og grundstofferne i denne del af det periodiske system overgår derfor alle andre

grundstoffer ved at kunne have helt op til syv uparrede elektroner på et enkelt atom. Derudover vekselvirker elektronernes spin for tunge atomer stærkt med det magnetiske moment, der opstår, når elektronen cirkulerer omkring atomkernen. Det gør de magnetiske egenskaber meget følsomme overfor metalcenterets omgivelser. Gennem kemisk syntese kan man kontrollere lanthanoidionens omgivelser og dermed de magnetiske egenskaber.

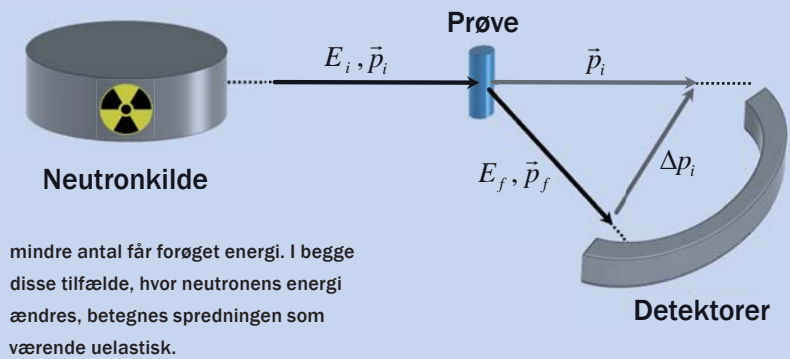
Et eksempel på et sådan system er molekylet $\text{Er}(\text{trensal})$, hvor en erbiumion (Er^{3+}) er bundet til et organisk molekyle gennem fire nitrogenatomer og tre oxygenatomer, som definerer den magnetiske ions nærmeste omgivelser. Til at bestemme fordelingen af de energiniveauer, der giver de magnetiske egenskaber er neutronspektroskopi ideel, og ved hjælp af denne teknik er fordelingen af de lavestliggende energiniveauer i $\text{Er}(\text{trensal})$ blevet observeret direkte.

Det er muligt kemisk at manipulere det organiske molekyle, der binder til Er^{3+} -ionen. På den måde kan vi fremstille systemer med små strukturelle forskelle til den oprindelige $\text{Er}(\text{trensal})$ -forbindelse og undersøge, hvor stor en effekt disse små modifikationer af Er^{3+} -ionens omgivelser har på de magnetiske egenskaber. Direkte målinger af forbindelsernes magnetiske moment viser, at kemiske ændringer omkring metalionen nogle gange kun ændrer de magnetiske egenskaber ganske lidt. Men neutronspektroskopi viser, at dette kan dække over, at ligandfeltet og dermed splitningen mellem energi-

Energiniveauer målt med uelastisk neutronspreddning

I et uelastisk neutronspreddningseksperiment spredtes neutroner med en veldefineret energi i en prøve. Efterfølgende måles ændringerne i energi, $E_i - E_f$, og impulsvektorer, $\Delta\vec{p} = \vec{p}_i - \vec{p}_f$, ($\vec{p} = m_N\vec{v}$, hvor m_N er neutronens masse og \vec{v} hastigheden af neutronen) for neutronerne, som er opstået ved vekselvirkningen med prøven.

En langt overvejende del af de anvendte neutroner vil forlade prøven med samme energi, som de ankom med (elastisk spredning), mens et mindre antal af neutroner får ændret deres impuls og samtidigt formindsket energi og et endnu



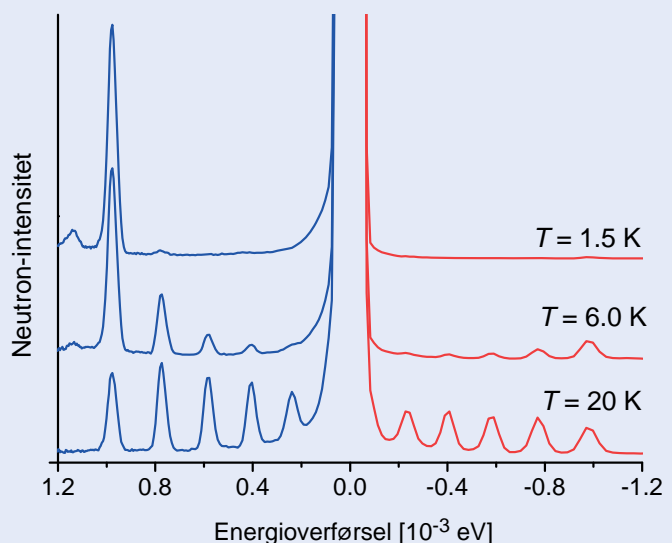
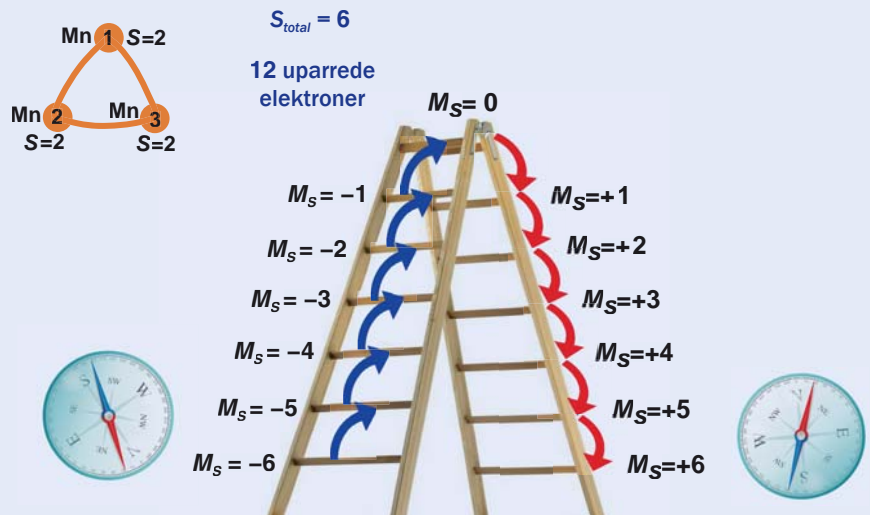
mindre antal får forøget energi. I begge disse tilfælde, hvor neutronens energi ændres, betegnes spredningen som værende uelastisk.

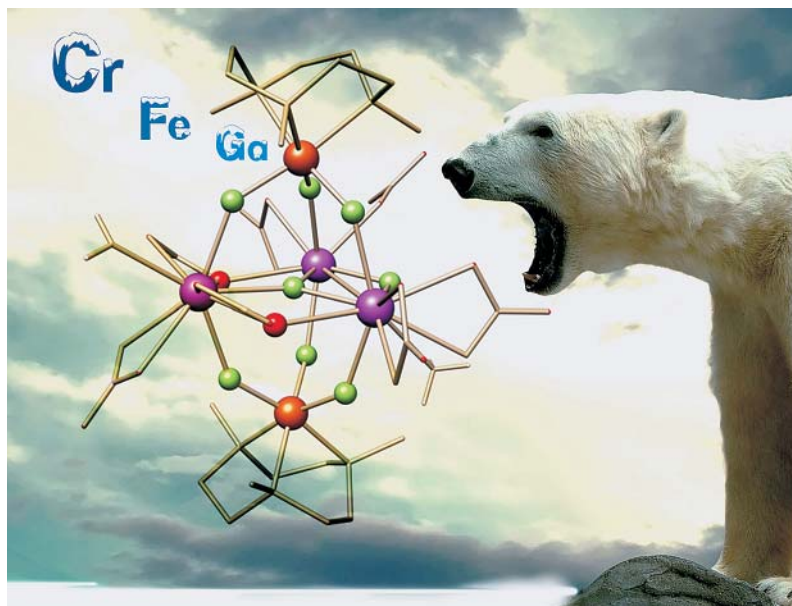
Bestemmelse af magnetiske barrierer

En enkelt elektron er karakteriseret ved et spinkvantetal $s = \frac{1}{2}$ og et tilhørende, proportionalt magnetisk moment. Der er kun to mulige orienteringer ($m_s = \pm\frac{1}{2}$) af elektronens magnetiske moment i et magnetfelt, groft sagt svarende til at elektronens magnetfelt kan pege med eller mod det ydre magnetfelt. Disse to tilstande vil for den enkelte elektron have samme energi i fravær af et ydre magnetfelt, men det er ikke nødvendigvis tilfældet, når flere elektroner vekselvirker og genererer et større totalspin. For molekyler med flere uparrede elektroner ($S > \frac{1}{2}$) vil der være mange orienteringer af deres magnetiseringsretning ($M_s = -S, -S+1, -S+2, \dots, +S$) i forhold til et ydre magnetfelt.

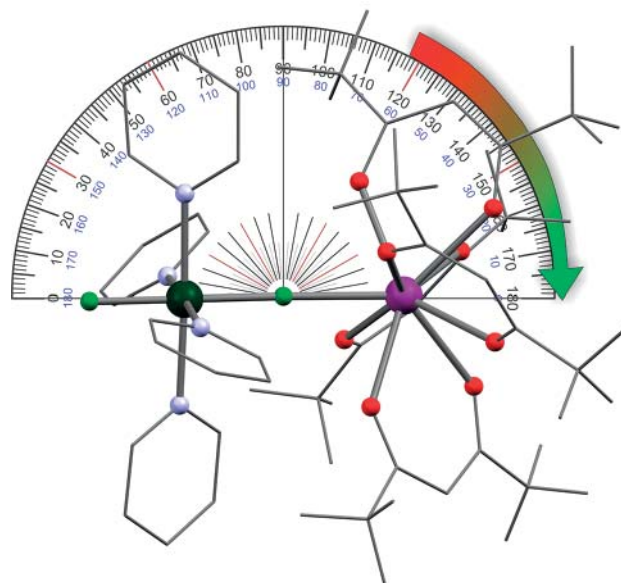
Den gode molekylære magnet er indrettet således, at den har en lav energi når dens magnetiske moment er ensrettet eller modsat rettet af et ydre magnetisk felt, svarende til lave energier for tilstandene $M_s = -S$ og $M_s = +S$, mens den har en høj energi, når dens magnetiske moment er vinkelret, $M_s = 0$, på et ydre magnetfelt. Derved opstår der en energibarriere for at vende magnetiseringen (magnetpolerne) for molekylet, hvilket er en nødvendighed for at molekylet kan blive til en molekylær magnet. Hvis molekylet i sin grundtilstand har mange uparrede elektroner, fx ved at elektroner på flere indgående metalcentre indretter deres spin og dermed deres magnetiske momenter parallelt, kan molekylet ende med et meget stort magnetisk moment, som vil have mange mulige orienteringer i forhold til et magnetfelt. Eksempelvis vil 12 parallelt koblede elektroner give anledning til et totalspin på $12 \times \frac{1}{2} = 6$, og en sådan gruppe af tilstande vil svare til 13 mulige orienteringer i forhold til et magnetfelt.

Det er illustreret i figuren øverst for et molekyle indeholdende tre Mn^{3+} -ioner, hver med fire uparrede elektroner, som vekselvirker og giver et totalspin på $S = 6$. Nedenunder er vist, hvordan neutronspektroskopi giver et fuldstændigt billede af fordelingen af energiniveauerne og dermed også af den energibarriere, der skal overvindes for at bringe molekylet fra at have det magnetiske moment i én retning ($M_s = -6$) til den modsatte ($M_s = +6$) – man skal "over trappestigen".





En effektiv molekylær køler bestående af tre Gd^{3+} -ioner (lilla) og to Cr^{3+} -ioner (orange). Højre: Et tokernet modelkompleks, der viser den lineære $Gd^{3+}-F^- - Cr^{3+}$ -binding. Når bindingen bøjes falder vekselvirkningen mellem Gd^{3+} og Cr^{3+} og forsvinder helt ved overgangen mellem den røde og grønne farve, omkring 140° .



niveauerne i de samme systemer kan være fuldstændigt forskellige. Mange veje kan med andre ord føre til Rom. Denne forståelse er afgørende for rationelt at kunne designe nye molekylære magneter baseret på lanthanoiderne.

Molekylære magneter med flere metalioner

Der er andre måder at opnå molekyler med mange uparrede elektroner på end ved at anvende forbindelser af lanthanoiderne. Man kan i stedet binde flere metalcentre med uparrede elektroner sammen i et molekyle. Denne strategi til at opnå enkeltmolekyle-magneter er faktisk den ældste, og det var opdagelsen af en 12-kernet manganforbindelse, der opførte sig som en enkeltmolekyle-magnet, som for ca. 20 år siden gav startskuddet til forskningsområdet. Siden har man fundet ud af, at et højt antal metalatomer ikke nødvendigvis giver de bedste magnetiske egenskaber. Nogle af de bedste kendte enkeltmolekyle-magneter i dag består af molekyler med kun tre eller seks mangancentre arrangeret optimalt.

Videre læsning

K. S. Pedersen et al.: Fluoride-Bridged $\{Gd^{III}_3-M^{III}_2\}$ ($M = Cr, Fe, Ga$) Molecular Refrigerants. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 53, 2394–2397.

S. K. Singh et al: Angular dependence of the exchange interaction in fluoride-bridged $Gd^{III}-Cr^{III}$ complexes. *Chem. Commun.* 2013, 49, 5583–5585.

K. S. Pedersen et al: Modifying the properties of 4f single-ion magnets by peripheral ligand functionalization. *Chem. Sci.* 2014, 5, 1650–1660.

Ved at overveje, hvordan de uparrede elektroner på metalcentrene vekselvirker, kan man finde ud af, hvad molekylets samlede arrangement af elektronspin bliver. Hvis man så samtidig kan bestemme, hvordan de forskellige tilstande (orienteringer af molekylets magnetiske moment) fordeler sig energimæssigt, kan man forudsige, om der er tale om et molekyle, der kan "huske" sin magnetisering – eller om det er "glemsomme" molekyler. For at opnå den magnetiske hukommelse skal molekylet have en energibarriere for at vende sit magnetiske moment, og de nævnte trekernede manganforbindelser har nogle af de højeste kendte energibarrierer for at vende molekylets magnetisering.

Magnetisk køling

For nogle anvendelser er det ønskeligt at kunne pakke molekylære magneter så tæt som muligt, uden at de individuelle systemer vekselvirker stærkt indbyrdes. Det er bl.a. tilfældet, hvis man vil udnytte et magnetfelt til at skabe orden (lav temperatur) ud af uorden (høj temperatur) ved at ensrette magnetiseringen af en samling af molekyler. Når magnetiske molekyler udsættes for et magnetfelt, vil de enkelte elektroners spin rette sig ind efter det ydre magnetfelt. Når feltet derefter fjernes, vil det magnetiske materiale suge energi fra omgivelserne, dvs. dets krystalgitter. Energien omdannes derved fra varmeenergi i form af vibrationer af krystalgitteret til uorden i molekylernes magnetisering. Derved køles materialet, og man kan udnytte den såkaldte magnetokaloriske effekt til at lave molekylære køleskabe. Størrelsen af denne køleeffekt afhænger af flere faktorer. En af de vigtigste er vekselvirkningen mellem metalcentrene i den molekylære køler. Vi har de seneste år arbejdet med molekylære klyngeforbindelser, der indeholder både metalioner fra d-blokken midt i det periodiske system (overgangsmetaller) og metalioner fra f-blokken (lanthanoider) bundet sammen af fluoridioner (F^-). Her har vi opdaget nogle nye meget effektive magnetiske kølere, bl.a. en ret kompliceret femkernet forbindelse med tre gadolinium-centre og to chrom-centre. Forbindelsens komplicerede opbygning gør det vanskeligt at forstå egenskaberne ved at undersøge denne køler alene. Derfor fremstillede vi et simpelt tokernet modelsystem og undersøgte det vha. neutronspektroskopi. Ved at studere, hvordan styrken af den svage $Gd^{3+}-Cr^{3+}$ -vekselvirkning afhænger af bindingsvinklen omkring den brodannende fluoridion, kunne vi forstå, hvorfor det mere komplicerede molekylære køleskab var en meget nær optimal struktur. ■