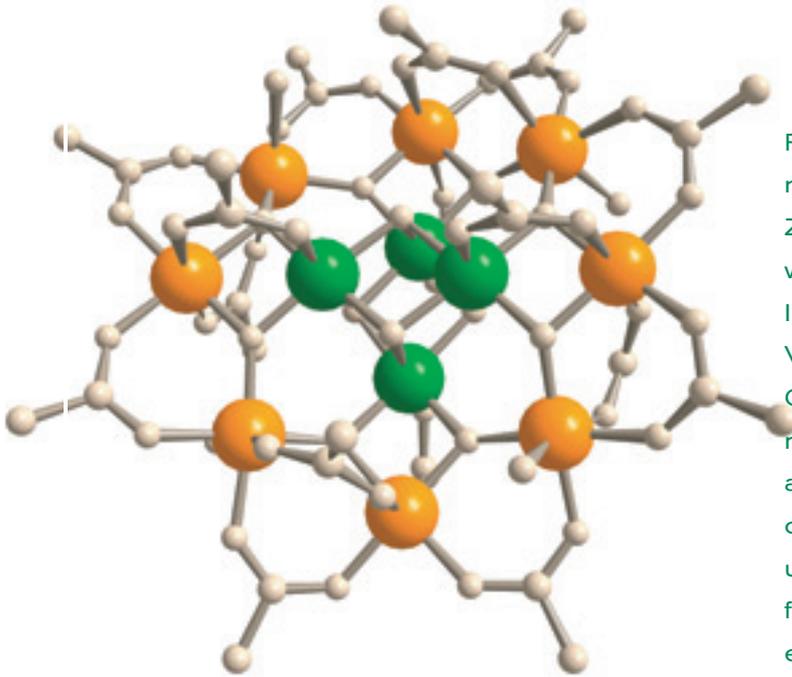


# Molekulare Magnete



Für die Speicherung von Information sind magnetische Datenträger unübertroffen. Ziel ist, dass jedes Molekül ein Bit trägt, was eine vieltausendfache Steigerung der Informationsdichte bedeuten würde. Vielleicht kann man eines Tages auch Quantencomputer mit Hilfe von molekularen Magneten bauen. In enger Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern werden geeignete Moleküle entworfen und untersucht. Hierbei findet man immer neue faszinierende Eigenschaften, die ein enormes Potenzial erkennen lassen.

## 1. Magnetische Speicher

Die Programme der Computer werden immer umfangreicher, auf die Festplatten müssen ständig mehr Daten passen, auch die Bilder der digitalen Kameras haben Millionen Farben und Jahr für Jahr eine bessere Auflösung. Digitale Filme dürfen der traditionellen Analogtechnik nicht nachstehen. Folglich muss der Speicherplatz ständig vergrößert werden, und trotzdem sollen die Geräte immer kompakter werden. Überraschenderweise arbeiten die Speichermedien eines Kassetten- oder Videorecorders, einer Diskette oder einer Festplatte, egal ob analog oder digital, seit hundert Jahren nach dem gleichen Prinzip. Körner aus Eisenoxid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder Chromdioxid  $\text{CrO}_2$  auf einer dünnen Plastikfolie werden mit

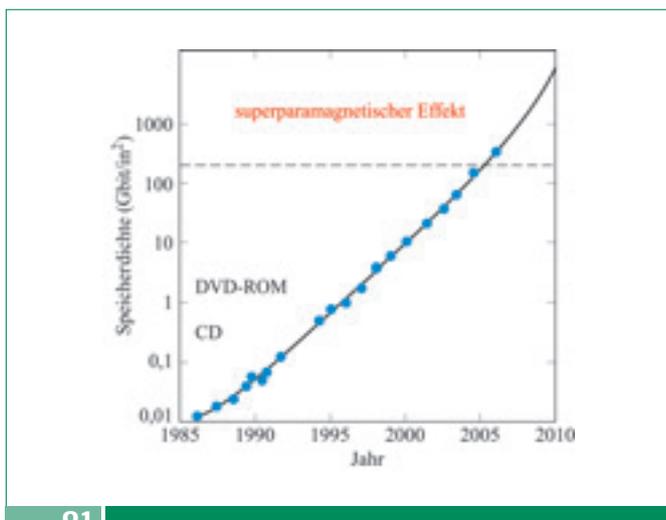
Hilfe einer kleinen Spule in die eine oder andere Richtung magnetisiert. Die Speicherdichte hat sich dabei alle fünf Jahre verzehnfacht und wird in den nächsten Jahren 300 Gbit/in<sup>2</sup> (300 Mrd. digitale Informationseinheiten pro Quadratzoll) erreichen, d.h. pro Quadratmillimeter kann man 500 Mio. Bit speichern, was einer Textmenge von 10.000 Schreibmaschinenseiten entspricht. Doch damit ist eine physikalische Grenze erreicht. Die magnetischen Teilchen bestehen nur noch aus einer Domäne, deren Magnetisierung sich im Laufe der Zeit durch thermische Fluktuationen ändern kann. Die Qualität alter Tonbänder und Musikkassetten leidet mit jedem Jahr. Eine weitere Verdichtung würde dazu führen, dass die gespeicherte Information noch schneller verloren geht. Wird das superparamagnetische Limit überschritten, so hält die eingeschriebene Magnetisierung nur Bruchteile von Sekunden. In den letzten drei Jahren gelang es, die Speicherdichte noch mal substantiell zu steigern, indem die Magnetisierung senkrecht zu der Festplatte ausgerichtet wird (01).

### SUMMARY

*Magnetic devices are superior for information storage. The long-term aim is that not more than one molecule is needed for each bit. Molecular magnets may be suitable candidates for the storage technology of tomorrow, but also for information processing using quantum algorithms. In a joint effort of chemists, materials scientists and physicists suitable molecules are designed and investigated. Each day new and fascinating properties are discovered, which fuel far-reaching expectations.*

## 2. Makromoleküle

Sicherlich kann man mit ein paar technischen Tricks noch die ein oder andere Optimierung erreichen; dennoch nähert man sich dem Ende eines sehr erfolgreichen Weges. Doch vielleicht gibt es ganz andere Wege, um die diskutierten Limitationen zu umgehen? Wie wenig Platz braucht man, um ein Bit zu speichern? Momentan errei-

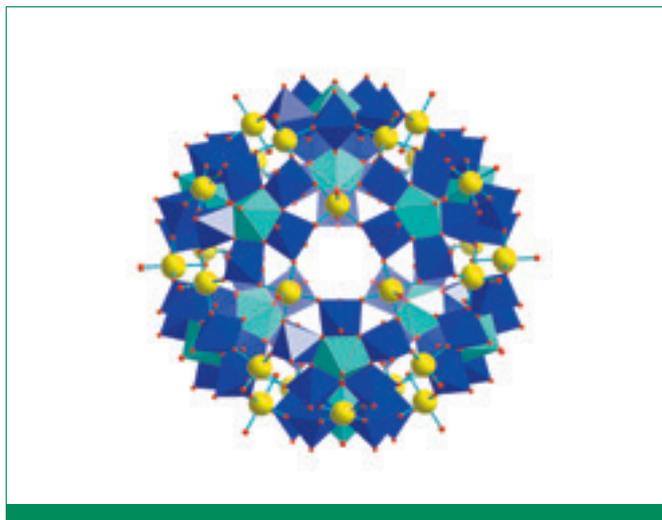


01

Zunahme der Speicherdichte magnetischer und optischer Medien in den letzten fünfundzwanzig Jahren. Zur Orientierung sind die derzeit üblichen Musik- und Daten-CDs bzw. Video DVD-Formate angegeben. Oberhalb der paramagnetischen Grenze ändern thermische Fluktuationen die Magnetisierung der Körner, sodass die Information in Bruchteilen von Sekunden verloren geht. Nur mittels besonderer Tricks lässt sich diese Grenze überschreiten.

The storage density of magnetic and optic media increased over the last twenty-five years. The formats of conventional audio CDs and video DVD are indicated. Above the paramagnetic limit, thermal fluctuations change the magnetization of the grains, causing a loss of information within a fraction of a second. Special tricks allow one to shift this limit slightly, but the fundamental limitation is inevitable.

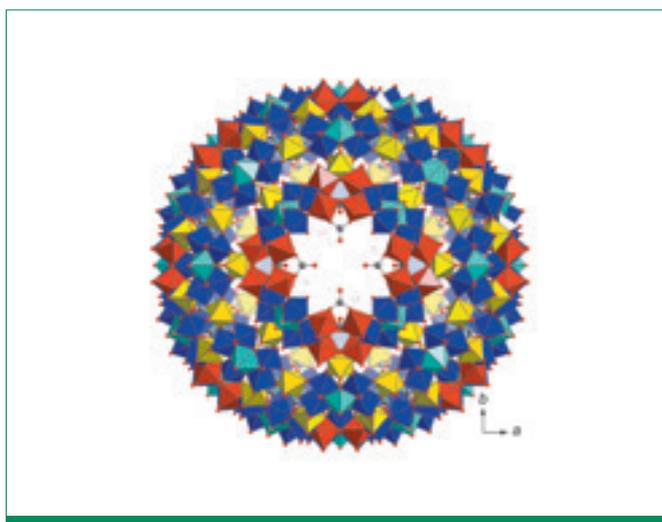
chen die magnetischen Körner eine Größe von ca. 100 nm; der Wunsch ist, ein Bit pro Molekül zu speichern – auf einer Fläche also, die tausendmal kleiner ist als die heutigen magnetischen Domänen. Da traditionelle magnetische Materialien keinen Ausweg aus diesem Dilemma bieten, begann vor einigen Jahren die Suche nach Alternativen. Die Idee ist hierbei, nicht Pulver immer feiner zu malen (*top-down*), sondern Atome so zu arrangieren (*bottom-up*), dass die resultierenden Moleküle die gewünschten Eigenschaften haben. In Eisen oder den gebräuchlichen ferromagnetischen Legierungen ist es die langreichweitige Ordnung aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Molekülen, die Weiß'sche Bezirke und Domänenwände ausbildet, und die makroskopische Materialbeschaffenheit, d.h. die magnetischen Eigenschaften, erklärt. Anstelle der langreichweitigen Ordnung eines Ferromagneten versucht man, sich die magnetischen Eigenschaften von Molekülen selbst nutzbar zu machen. In der Chemie wurden in den letzten Jahrzehnten enorme Fortschritte bei der Synthese von Riesenmolekülen gemacht, die aufgrund ihrer Symmetrie und Struktur die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Dies sind hochsymmetrische Gebilde aus mehreren Dutzend Atomen, die eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung haben. Der Elektronenspin des gesamten Moleküls, der die Magnetisierung bestimmt, kann entweder nach oben oder nach unten gerichtet sein, womit



02

Ein Beispiel für Selbstorganisation in der Natur: Keplerat-Riesenkugel  $\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72} ([\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12} \{ \text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O}) \} (\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot \text{ca. } 150 \text{ H}_2\text{O})$ , in welchem die magnetisch gekoppelten Metallatome durch Liganden in einer Ikosaedersymmetrie gehalten werden [3].

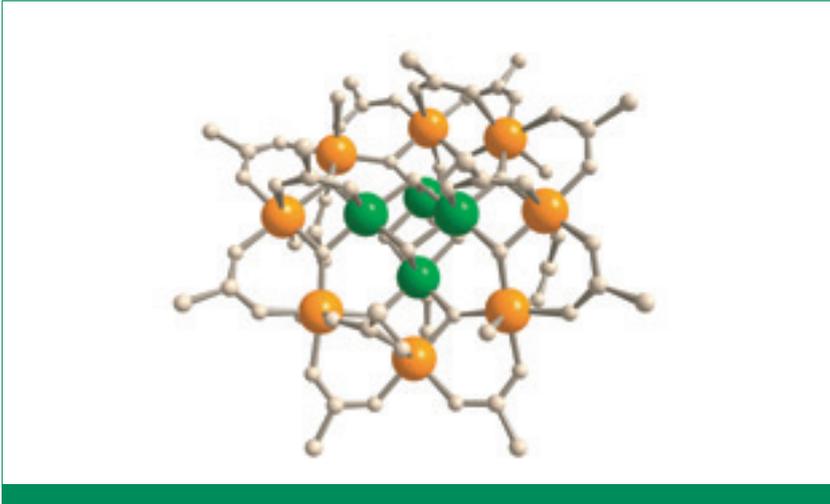
Example for self-organization in nature: giant Keplerate molecule  $\text{Fe}_{30}\text{Mo}_{72} ([\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{CH}_3\text{COO})_{12} \{ \text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_8(\text{H}_2\text{O}) \} (\text{H}_2\text{O})_{91}] \cdot \text{ca. } 150 \text{ H}_2\text{O})$ . The metal atoms are kept in icosaeader symmetry by the ligands and thus couple magnetically.



03

Polymolybdat-Cluster mit 368 Molybdän-Atomen:  $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000 \text{ H}_2\text{O}$  [3]. Dieses hochsymmetrische Riesenmolekül bildet sich von selbst, aufgrund der Selbstorganisation der einzelnen Atome.

Polymolybdenum cluster of 368 molybdenum atoms:  $\text{Na}_{48}[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}] \cdot \text{ca. } 1000 \text{ H}_2\text{O}$  [3]. The giant highly symmetric molecule is formed by self-organization of single atoms.



04

Das Molekül  $Mn_{12}ac$ , eine Abkürzung für  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ , ist das bekannteste und best untersuchte Beispiel eines molekularen Magneten.

The molecule  $Mn_{12}ac$  is an abbreviation for  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ . It is the best-known and best-studied example of a molecular magnet.

man Information (0 oder 1) speichern könnte.

### 3. Einzelmolekül-Magnete

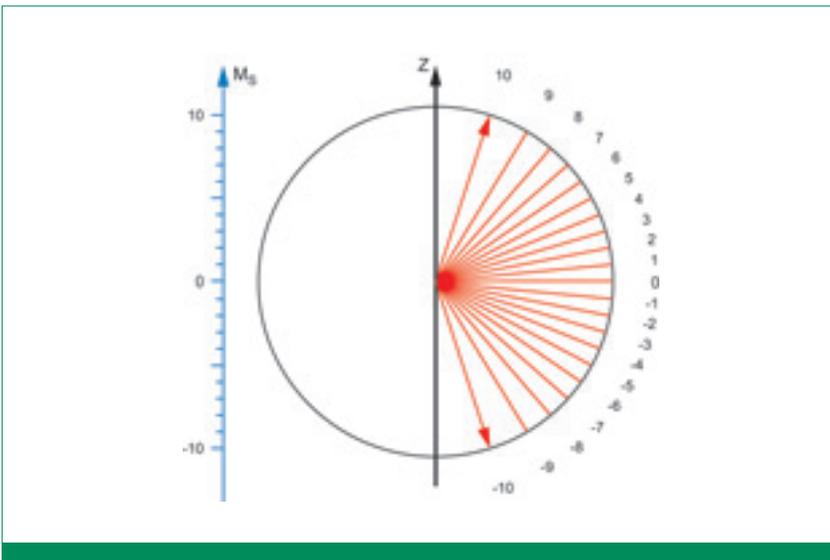
Als Modell hierzu dient  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ , ein Molekül, das im Kern aus zwölf Mangan-Atomen besteht, die in zwei Schalen mit unterschiedlicher Magnetisierung ange-

spektroskopischer Methoden kann man die Übergänge zwischen diesen Stufen anregen und vermessen; in dem  $Mn_{12}ac$ -Molekül muss man hierzu Mikrowellen von einigen hundert GHz verwenden, d.h. Licht einer Wellenlänge von ca. 1 mm. Zirkular polarisiertes Licht erlaubt gezielt nur die rechten oder die linken Stufen hochzuklettern. In enger Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik, zwischen Theorie und Experiment, wird diese Klasse von molekularen Magneten, die etwas exakter auch Einzelmolekülmagnete genannt werden, erforscht und erweitert. Einige Probleme sind dabei allerdings bisher noch nicht befriedigend gelöst: So sind extrem tiefe Temperaturen erforderlich, um die Magnetisierung in ihrer Vorzugsrichtung längere Zeit zu erhalten. Dies ist unabdingbar, um beispielsweise die Stellung des Spins als Datenspeicher zu nutzen, oder aber um Rechenoperationen durchzuführen. Auch ist nicht klar, wie einzelne Moleküle beschrieben und gelesen werden können. Doch durch die enormen Fortschritte der Nanotechnologie wird die Adressierbarkeit einzelner Moleküle bald in Reichweite kommen (05, 06) [1,2].

### 4. Quantentunneln der Magnetisierung

Vor knapp zehn Jahren sorgten molekulare Nanomagnete für Schlagzeilen, als Phänomene beobachtet wurden, die nur mit Hilfe der Quantentheorie erklärt werden können. Seit dieser Zeit haben sich molekulare Magnete zu einem bevorzugten Modellsystem der Festkörperphysik entwickelt, um makroskopische Quantenphänomene zu untersuchen, die zum Teil schon vor Jahrzehnten vorhergesagt wurden, sich aber bisher der Beobachtung entzogen hatten. Die Wissenschaftler gehen davon aus, dass diese Eigenschaften mittelfristig den Bau eines Quantencomputers möglich machen können (06).

Das Quantentunneln des Elektronenspins ist in Form von charakteristischen Stufen der Magnetisierung zu beobachten: Bei bestimmten Magnetfeldstärken müssen die Spins nicht mehr über eine Energiebarriere klettern, um ihre Richtung zu wechseln, sondern können durch den Berg hindurchtunneln, da auf der anderen Seite ein Zustand gleicher Energie liegt. Auch die Tatsache, dass Elektronen strengge-

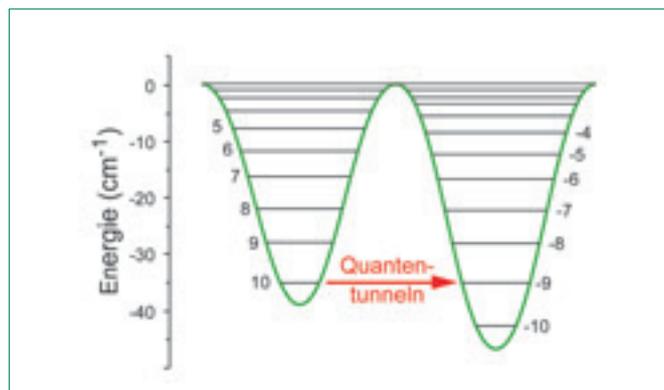
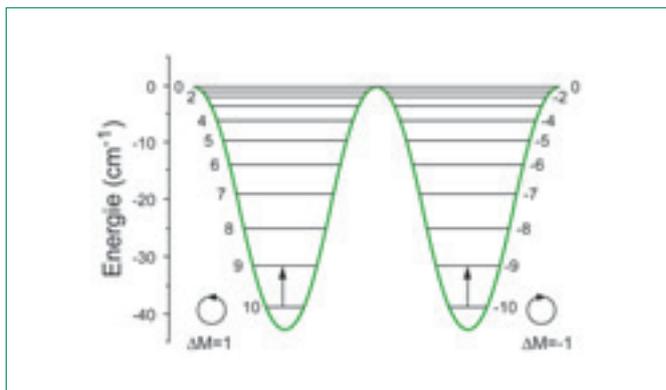


05

Mit einem Gesamtspin des Moleküls von  $S = 10$  können 21 unterschiedliche Einstellungen  $M_S$  bezüglich einer vorgegebenen Richtung  $z$  realisiert werden; dies ist die Symmetrieachse des Moleküls.

With a total spin of the molecule  $S = 10$  there exist 21 different values of  $M_S$  with respect to a given direction  $z$ ; in our case it is the symmetry axis of the molecule.

ordnet sind und kurz als  $Mn_{12}ac$  bezeichnet wird. Eine größere Zahl von Sauerstoff-, Wasserstoff- und Kohlenstoff-Atomen stabilisieren die Struktur mit einer ausgeprägten Vorzugsrichtung. Das Molekül besitzt einen Gesamtspin von  $S = 10$ . Gemäß den Prinzipien der Quantentheorie gibt es hierfür exakt 21 diskrete Einstellungen: zehn in die eine (-10, -9, -8, ... -1) und zehn in die andere Richtung (+10, +9, +8, ... +1) nebst einer neutralen (0). Mittels



06

nommen Wellen sind, kann man durch Interferenzphänomene in der Magnetisierung direkt sehen. Weitreichende Möglichkeiten eröffnet eine neue Art der magnetischen Spektroskopie, die in Stuttgart in den letzten Jahren entwickelt und angewandt wurde, um die Relaxationsphänomene der molekularen Nanomagnete zu untersuchen. Hierbei werden die Übergänge zwischen magnetischen Niveaus direkt beobachtet [4,5]. Vereinfacht gesprochen, kann man den Spins beim Durchtunneln der Barriere zusehen. Viele Aspekte sind inzwischen verstanden und entsprechen auch quantitativ den theoretischen Modellen, doch eine ganze Reihe von Tatsachen wartet noch auf ihre Erklärung (07, 08).

## 5. Weitere Entwicklungen

Im Gegensatz zu einzelnen Atomen in einer optischen oder magnetischen Falle hat man es bei den Einzelmolekülmagneten mit Kristallen zu tun, die einige Millimeter groß werden können und eine unendlich große Zahl von einzelnen Molekülen in einer mehr oder weniger regelmäßigen Anordnung enthalten. Da die magnetischen Zentren, wie die zwölf Mangan-Ionen in dem obigen Beispiel, von sehr großen organischen Ligandenhüllen umgeben sind, d.h. langen Molekülketten aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, die wie Abstandhalter wirken, ist die Beeinflussung der magnetischen Moleküle untereinander sehr gering. In den letzten Jahren wurde intensiv untersucht, wie groß und wichtig die Wechselwirkung zwischen diesen einzelnen Molekülen ist, indem man sie gezielt verdünnte. Jeder Einfluss von außen stört den quantenmechanischen Zustand des Einzelmolekülmagneten, man spricht von Dekohärenz. Das Verständnis und letztendlich die Beeinflussung der Dekohärenzprozesse ist enorm wichtig für die weitere Anwendung. Jüngst ist es uns in Stuttgart erstmals gelungen, Rabi-Oszillationen nachzuweisen: ein wichtiger Schritt in Richtung Quanteninformationsverarbeitung. Es stellte sich heraus, dass die Moleküle vor allem durch kleine Variationen ihrer Struktur und Zusammensetzung beeinflusst werden, ja dass selbst der Atomkern einen merklichen Einfluss hat; diese Inhomogenitäten reeller Systeme machen die Beobachtung echter Quanteneffekte schwierig. Trotzdem sind die Vorteile der molekularen Magnete als makroskopische

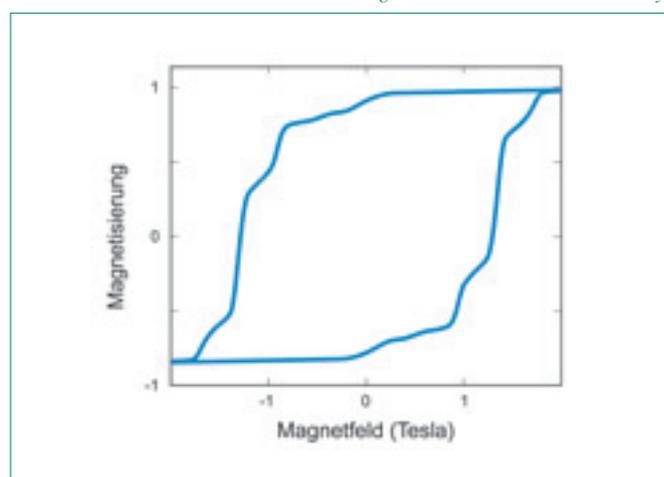
Energieschema eines molekularen Magneten: Die linke Seite entspricht der Ausrichtung des Elektronenspins nach oben, die rechte Seite der entgegengesetzten Orientierung. Zum Umschlagen des Spins muss die Energiebarriere des Doppelmuldenpotenzials überwunden werden. Dies ist thermisch oder durch die Einstrahlung von elektromagnetischer Energie der geeigneten Wellenlänge möglich. Zirkular polarisiertes Licht erlaubt gezielt nur die rechten oder linken Stufen hochzuklettern. Durch Anlegen eines Magnetfeldes werden die rechten und linken Energiestufen gegeneinander verschoben; erreicht das Magnetfeld einen Wert, für den eine linke und eine rechte Energiestufe übereinstimmen, kann Quantentunneln stattfinden.

Energy diagram of a molecular magnet: the left side corresponds to the upward orientation of the spin, the right side corresponds to the downward orientation. In order to reverse the spin direction, the energy barrier of the

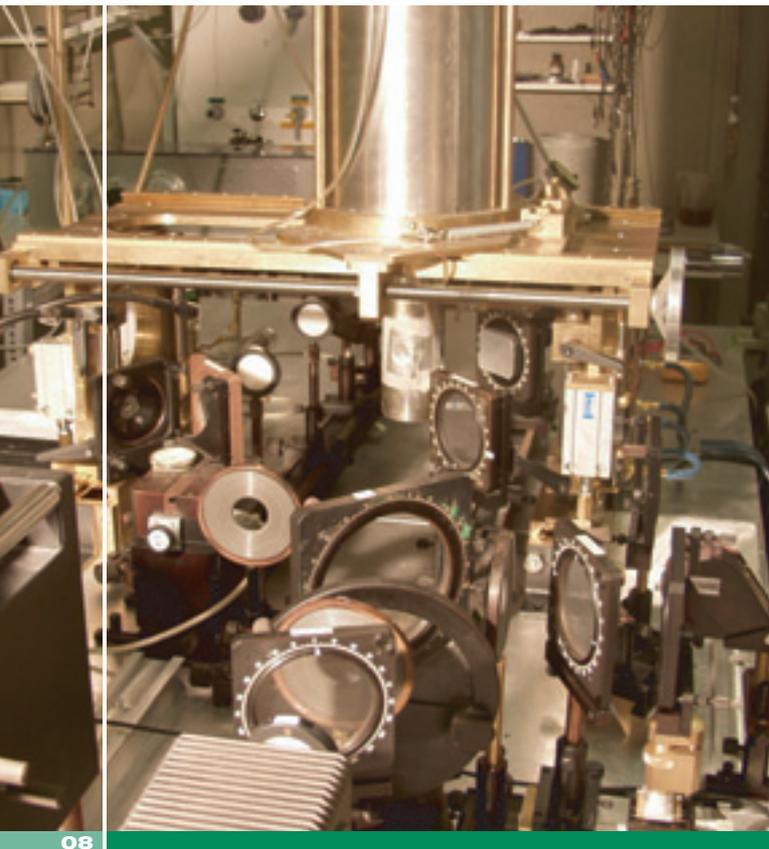
double-well potential has to be overcome. This can happen thermally or by applying a magnetic energy of suitable wavelength. Circular polarized light makes it possible to excite only in the left or right well. By applying an external magnetic field the left and right levels are shifted with respect to each other. If the magnetic field is such that energy levels on both sides are equal, quantum tunneling can take place.

Schematische Magnetisierungskurve des molekularen Magneten Mn<sub>12</sub>ac: Aufgrund des Quantentunnelns werden charakteristische Stufen der Magnetisierung beobachtet, denn auf einen Schlag können viele Moleküle die Magnetisierungsrichtung invertieren.

Sketch of the magnetization curve of a molecular magnet Mn<sub>12</sub>ac. Characteristic steps are observed due to quantum tunneling of the magnetization: in this case many molecules flip their magnetization direction simultaneously.



07



08

Hochfrequenz-ESR-Spektrometer am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart zur Beobachtung der Übergänge zwischen den magnetischen Niveaus von molekularen Magneten. Dieses weltweit einmalige Instrument ermöglicht einen direkten Blick auf die einzelnen Spinzustände und ihr zeitliches Verhalten: man kann die Molekülspins beim Quantentunneln beobachten.

High-frequency ESR spectrometer of the 1. Physikalisches Institut at the Universität Stuttgart is used to observe transitions between magnetic levels of molecular magnets. Word-wide this is a unique instrument which allows to look at single spin states and their time development: the quantum tunneling of the molecular spin can be observed.

Quantenobjekte in einem Festkörper bestehend und bergen großes Potenzial [1].

Der nächste Schritt gilt Doppelmolekülen (sogenannter Dimere) und noch größeren Verbänden, d.h. molekularen Einheiten, die relativ stark aneinander gekoppelt sind. Durch gezielte chemische Variation der Einheiten will man es schaffen, einen kooperativen Quantenzustand solcher Dimere maßzuschneidern. Die enormen Möglichkeiten, Moleküle nach den Wünschen zu formen, indem man einem LEGO-Baukasten gleich, die Bausteine zusammensetzt, erlaubt, die Wechselwirkung zu beeinflussen und dadurch die Eigenschaften zu erlangen, die für einen tatsächlichen Quantencomputer erforderlich sind. Der Weg mag noch länger sein, doch sicherlich stimmt die Richtung.

• Martin Dressel

## Referenzen

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli und J. Villain, „Molecular Nanomagnets“ (Oxford University Press, Oxford, 2006); D. Gatteschi und R. Sessoli, „Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials“, *Angewandte Chemie* **42**, 268 (2003).
- [2] E.M. Chudnovsky und J. Tejada, „Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment“, (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
- [3] Zur Verfügung gestellt von A. Müller, *Anorganische Chemie*, Universität Bielefeld
- [4] M. Dressel, B. P. Gorshunov, K. Rajagopal, S. Vongtragool und A. A. Mukhin, „Quantum tunneling and relaxation in  $Mn_{12}$ -acetate studied by magnetic spectroscopy“ *Physical Review B* **67**, 060405 (2003).
- [5] J. van Slageren, S. Vongtragool, B. P. Gorshunov, A. A. Mukhin, N. Karl, J. Krzystek, J. Telser, A. Müller, C. Sangregorio, D. Gatteschi und M. Dressel, „Frequency-domain magnetic resonance spectroscopy of molecular magnetic materials“, *Physical Chemistry and Chemical Physics* **5**, 3837 (2003).

## DER AUTOR



## MARTIN DRESSEL

studierte in Erlangen und Göttingen, wo er 1989 mit einer Arbeit über Mikrowellen-Hall-Effekt promoviert wurde. Nach einer zweijährigen Tätigkeit als Gruppenleiter am Laser-Laboratorium Göttingen ging er als Post-Doc nach Vancouver (Kanada) und schließlich drei Jahre an die University of California in Los Angeles. Er habilitierte sich 1996 an der Technischen Universität Darmstadt und wechselte daraufhin an das Zentrum für elektronische Korrelationen und Magnetismus der Universität Augsburg. Seit 1998 leitet er das 1. Physikalische Institut der Universität Stuttgart. Sein Arbeitsgebiet umfasst elektronische und magnetische Eigenschaften niedrigdimensionaler und korrelierter Elektronensysteme, insbesondere organische Leiter und Supraleiter.

### Kontakt

1. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart  
 Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart, Tel.: 0711/685-64946, Fax: 0711/685-64886  
 E-Mail: dressel@pi1.physik.uni-stuttgart.de