

Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt von

Daniel Siegfried Knauer

geboren in Schrobenuhausen, Deutschland

2022

Magnetische Untersuchungen an quasi-1D
Spinketten in $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ und mononuklearen
metallorganischen Cr(II) Komplexen

Diese Bachelorarbeit wurde von Daniel Siegfried Knauer durchgeführt am
Kirchhoff-Institut für Physik unter Betreuung durch
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Magnetische Untersuchungen an quasi-1D Spinketten in $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ und mononuklearen metallorganischen Cr(II) Komplexen

In der vorliegenden Bachelorarbeit wurden die magnetischen Eigenschaften der quasi-1D Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ durch statische Magnetisierungsmessungen bestimmt. Eine ausgeprägte Anomalie in der statischen Suszeptibilität zeigt antiferromagnetischer Ordnung unterhalb von $T_N = 4,3$ K. Die ermittelte Weiss-Temperatur von $\Theta \approx 0$ K deutet auf konkurrierende magnetische Wechselwirkungen hin. Zudem ist der aus dem Curie-Weiss Gesetz ermittelte g-Faktor von $g = 2,22(3)$ in (sehr) guter Übereinstimmung mit Hochfeld-ESR Messungen. In der isothermen Magnetisierung ist ein Spin-Flop Übergang bei $B_{\text{SF}} = 2,80(2)$ T und eine weitere breite Anomalie bei höheren Magnetfeldern erkennbar. Die experimentellen Ergebnisse erlauben die Erstellung des magnetischen Phasendiagramms. Statische Magnetisierungsmessungen an einem Cr(II)-Komplex ergeben einen g-Faktor von $g = 1,987(18)$ und deuten auf eine vorwiegend axiale Anisotropie mit $D = -1,7282(16)$ cm^{-1} hin. Dieser Wert stimmt in guter Näherung mit den Ergebnissen der dynamischen Magnetisierungsmessungen überein.

Magnetic investigations on quasi-1D spinchains in $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ and on mononuclear metal organic Cr(II) complexes

In the present work the magnetic properties of a quasi-1D spin- $\frac{1}{2}$ -chain are investigated by means of static magnetization. A pronounced anomaly in the static susceptibility indicates antiferromagnetic ordering below $T_N = 4.3$ K. The obtained Weiss constant $\Theta \approx 0$ K indicates competitive magnetic interactions. Additionally, the deduced g-factor $g = 2.22(3)$ is in (very) good agreement with the value obtained by high-field ESR measurements. Isothermal magnetization exhibits a spin-flop transition at $B_{\text{SF}} = 2.796(23)$ T and another broad anomaly at higher magnetic fields. The experimental results enable the creation of a phase diagram. Static magnetic measurements on a Cr(II)-complex give rise to a g-factor of $g = 1.987(18)$ and indicate a predominantly axial anisotropy with $D = -1.7282(16)$ cm^{-1} . This value is in good agreement with the findings from ac-susceptibility studies.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Thermodynamische Potentiale	3
2.2	Thermodynamische Phasen und ihre Übergänge	3
2.3	Magnetismus	4
2.3.1	Magnetisierung	4
2.3.2	Diamagnetismus	4
2.3.3	Paramagnetismus	5
2.3.4	Ferromagnetismus	6
2.3.5	Antiferromagnetismus	7
2.3.6	Frustration	8
2.4	Spinketten	8
2.5	Magnetisches Verhalten von Übergangsmetallkomplexen	9
2.5.1	Molekulare Magneten	9
2.5.2	Dynamische Suszeptibilität	11
3	Experimentelles	13
3.1	MPMS	13
3.1.1	DC-Messverfahren	13
3.1.2	AC-Messverfahren	14
3.2	PPMS mit VSM-Option	15
4	Experimentelle Ergebnisse	17
4.1	$\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$	17
4.1.1	$\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$	17
4.1.2	Messergebnisse	19
4.2	$\text{Cr(II)Li}_2(2,6\text{-diisopropylphenylamide})_4(\text{THF})_2$	30
4.2.1	Messergebnisse	30
5	Zusammenfassung	37

1 Einleitung

Es mag zunächst verwunderlich erscheinen, dass das Phänomen Magnetismus der Menschheit schon über 2000 Jahre bekannt ist, aber immer noch aktiv untersucht wird. Erst dank ihm wurde es möglich, Kompassse zu bauen und die Welt zu erkunden. Durch die Entdeckung des Zusammenhangs zwischen Magnetismus und Elektrizität sind wir in ein Zeitalter gelangt, in welchem es Licht auf Abruf gibt, Energie durch Leitungen transportiert werden kann und wir sogar in der Lage sind Informationen in hoher Dichte zu speichern und auszulesen [9]. Es lässt sich dementsprechend vermuten, dass auch noch zukünftig ein großes Veränderungspotential für die Gesellschaft in den magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien steckt. Infolgedessen erscheint es sinnvoll, die magnetischen Eigenschaften unterschiedlicher Materialien zu untersuchen und Grundlagenforschung zu betreiben.

Niedrigdimensionale Spinsysteme eignen sich besonders gut, um neue Erkenntnisse zu gewinnen. Einerseits begünstigt diese niedrige Dimensionalität die Entwicklung von theoretischen Grundlagen, andererseits zeigt sich, dass niedrigdimensionale und frustrierte Systeme stark von Quanteneffekten betroffen sind, welche zu spannenden Phänomenen führen [15]. Es kann in solchen Systemen beispielsweise zur Ausbildung eines Bose-Einstein-Kondensats [17] oder zu gebundenen Zwei-Magnonen-Zuständen kommen [32]. In dieser Bachelorarbeit werden die magnetischen Eigenschaften der quasi-1D Spinkette $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ untersucht, welche konkurrierende Wechselwirkungen aufweist und somit als frustriert vermutet wird. Hierbei wird besonders auf die Phasenübergänge bei höheren Magnetfeldern eingegangen.

Für eine Revolution in der Datenspeicherung und der Umsetzung eines Quantencomputers werden nulldimensionale Einzelmolekülmagneten als potentielle Kandidaten angesehen. Hier überlegt man, einzelne Bits in den Spin-Zuständen eines Einzelmolekülmagneten zu speichern [28]. Es ist allerdings auch wichtig, dass diese Information zeitlich erhalten bleibt, weshalb man in der Forschung nach Materialien mit einer immer höheren "blocking temperature" T_B sucht [28]. Lange Zeit hat man sich hierfür mit mononuklearen metallorganischen Lanthanoid-Komplexen beschäftigt. In letzter Zeit erscheinen allerdings auch mononukleare metallorganische Übergangsmetallkomplexe interessant [31]. Solch ein Komplex wird in dieser Arbeit ebenfalls auf dessen statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt Informationen entnommen aus den Büchern von Blundell [6] und Hunklinger [14], sofern nicht anders angegeben.

2.1 Thermodynamische Potentiale

Ein System lässt sich im Gleichgewicht durch thermodynamische Potentiale beschreiben, welche durch Legendre-Transformationen ineinander umgewandelt werden können. Ein experimentell gut zugängliches Potential ist die freie Enthalpie G , da dieses bei fester Teilchenanzahl von den natürlichen Variablen Temperatur T und Druck p für fluide Systeme, bzw. Temperatur T und Magnetfeld B für Magnete abhängt [5, 22].

Dieses Potential ist für reale Magnete bei fester Teilchenzahl gegeben durch

$$G(T, p, B) = U(S, V, B) - TS + pV. \quad (1)$$

Hierbei bezeichnet U die innere Energie des Systems, V das Volumen und S die Entropie. Für dessen vollständiges Differential erhalten wir

$$dG = -SdT + Vdp - mdB. \quad (2)$$

Dabei stellt m das magnetische Moment dar.

Bei der Herleitung haben wir $dU = TdS - pdV - mdB$ verwendet [22].

2.2 Thermodynamische Phasen und ihre Übergänge

In der Thermodynamik kann man unter dem Begriff Phase einen chemisch und physikalisch homogenen Bereich verstehen [5].

Heutzutage klassifiziert man in der Regel zwischen zwei Arten von Phasenübergängen, angelehnt an Ehrenfest [22]:

Diskontinuierliche Phasenübergänge (1. Ordnung): Dieser Übergang ist dadurch bestimmt, dass die ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G nach ihren natürlichen Variablen eine Unstetigkeit aufweisen.

Kontinuierliche Phasenübergänge (2. Ordnung): Dieser Übergang ist dadurch charakterisiert, dass die ersten partiellen Ableitungen der freien Enthalpie G kontinuierlich sind. Allerdings ist mindestens eine der zweiten partiellen Ableitungen nicht analytisch.

2.3 Magnetismus

2.3.1 Magnetisierung

Die Magnetisierung $\mathbf{M}$ ist oft definiert als das magnetische Moment $\mathbf{m}$ je Volumen V

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} = n\bar{\boldsymbol{\mu}}. \quad (3)$$

Alternativ lässt es sich auch mittels der Dipoldichte n und dem mittleren Dipolmoment $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ beschreiben. Hierbei stellen $\mathbf{M}$, $\mathbf{m}$ und $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ Vektoren dar. Im Nachfolgenden betrachten wir vereinfachend nur eine Dimension. Will man nun das Magnetfeld B messen, so gilt im Allgemeinen

$$B = \mu_0 (H + M), \quad (4)$$

wobei H die magnetische Erregung und μ_0 die magnetische Feldkonstante ist. Im Vakuum gilt dementsprechend $B = \mu_0 H$.

Darüber hinaus lässt sich aus der Thermodynamik [22]

$$M = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T,p} \quad (5)$$

zeigen.

Zwischen M und H vermittelt die magnetische Suszeptibilität χ , welche definiert ist durch

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H}. \quad (6)$$

Zu bemerken ist an dieser Stelle noch, dass $\chi = M/H$ als statische magnetische Suszeptibilität bezeichnet wird.

2.3.2 Diamagnetismus

Ein Diamagnet wirkt gegen das angelegte Magnetfeld. Dementsprechend besitzt er eine negative Suszeptibilität $\chi < 0$. Bei Isolatoren lässt sich dieses Verhalten mithilfe der Lenz'schen Regel verdeutlichen, indem man die Bahnbewegungen der Elektronen als Kreisströme auffasst. Fast jeder Isolator besitzt diamagnetische Beiträge, welche hauptsächlich von gepaarten Elektronen stammen. Oftmals haben diese eine untergeordnete Rolle gegenüber den anderen magnetischen Phänomenen. Die diamagnetischen Beiträge zur Suszeptibilität sind großteils temperatur- und feldunabhängig. Eine Abschätzung für den diamagnetischen Beitrag χ_D ist

$$\chi_D \approx -\frac{MW}{2} 10^{-6} \quad \text{erg mol}^{-1} \text{ G}^{-2}, \quad (7)$$

wobei MW die molare Masse in g mol^{-1} darstellt, hier allerdings einheitenlos eingesetzt wird [3].

2.3.3 Paramagnetismus

Ein Paramagnet verstärkt das angelegte Magnetfeld. Dementsprechend besitzt er eine positive Suszeptibilität $\chi > 0$. Die Ursache des Paramagnetismus ist die Existenz von permanenten magnetischen Momenten $\boldsymbol{\mu}$, welche bei Isolatoren hauptsächlich von ungepaarten Elektronen stammen. Ihre Orientierung ist nur vom angelegten Magnetfeld B und ihrer Temperatur T abhängig. Das magnetische Moment $\boldsymbol{\mu}$ eines Elektrons hängt von dessen Gesamtdrehimpuls $\hbar\mathbf{J}$ ab. Dieser ergibt sich aus dem Bahndrehimpuls $\hbar\mathbf{L}$ und dem Spin $\hbar\mathbf{S}$ nach

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (8)$$

Der Zusammenhang zwischen $\mathbf{J}$ und $\boldsymbol{\mu}$ ist gegeben durch

$$\boldsymbol{\mu} = -g\mu_B\mathbf{J}, \quad (9)$$

wobei $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohr'sche Magneton und $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ der Landé-Faktor ist. Dabei lässt sich J für den Grundzustand eines ungestörten Systems aus den Quantenzahlen L und S mittels den Hundschen Regeln bestimmen. Reale Proben bestehend aus Ionen der Eisenreihe (Übergangsmetalle 4. Periode) lassen sich allerdings besser durch $L = 0$ und $J = S$ beschreiben, da das inhomogene elektrische Feld benachbarter Ionen (Kristallfeld) signifikant mit den 3d-Elektronen wechselwirkt. Hierdurch stimmt eine Annahme der Hundschen Regeln nicht mehr, nämlich dass die Spin-Bahnkopplung nach der Coulomb-Wechselwirkung den nächst signifikantesten Energieterm darstellt.

Brillouin-Funktion: Mit Methoden aus der statistischen Physik lässt sich nun die Magnetisierung eines Paramagneten in Abhängigkeit der Temperatur und des Magnetfeldes berechnen.

$$M = M_S B_J(y) \quad (10)$$

Hierin ist

$$M_S = ng\mu_B J \quad (11)$$

die Sättigungsmagnetisierung und

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (12)$$

die Brillouin-Funktion mit $y = g\mu_B JB/k_B T$.

Curie-Gesetz: Ist nun die thermische Energie $k_B T$ signifikant größer als die Zeemanenergie $g\mu_B JB$, so kann die Formel (12) linear genähert werden

$$\chi = \frac{M}{H} \approx \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0 p^2 \mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (13)$$

Mit der effektiven Magnetonenzahl $p = g\sqrt{J(J+1)}$ und der Curie-Konstanten C .

2.3.4 Ferromagnetismus

Die Spins eines Ferromagneten ordnen sich unterhalb der Curie-Temperatur T_C und die magnetischen Momente richten sich bis auf Fluktuationen parallel zum Magnetfelds aus, hierbei divergiert die Suszeptibilität [21].

Die Ursache des Ferromagnetismus ist, dass die Spins ihre gegenseitige Ausrichtung spüren und es aufgrund dieser Wechselwirkung meist energetisch günstiger ist, sich parallel anzuordnen. Der Hamiltonian des Systems kann annähernd beschrieben werden durch

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + g\mu_B \sum_j \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B}. \quad (14)$$

Hier beachten wir die Wechselwirkung zwischen allen Spins, gewichtet mit dem jeweiligen Kopplungsfaktor J_{ij} ($J_{ij} > 0$ ferromagnetische Kopplung, $J_{ij} < 0$ antiferromagnetische Kopplung) und die Wechselwirkung aller Spins mit dem magnetischen Feld.

Molekularfeldnäherung und Curie-Weiss-Gesetz: Um nun eine Aussage über die Magnetisierung machen zu können, benutzt man die Molekularfeldnäherung. Hier wird angenommen, dass jeder Spin neben dem äußeren Magnetfeld $\mathbf{B}$ noch ein Molekularfeld $\mathbf{B}_M$ spürt, welches von allen Spins erzeugt wird. Dieses Molekularfeld soll auch noch mit der Magnetisierung $\mathbf{M}$ über

$$\mathbf{B}_M = \lambda\mu_0 \mathbf{M} \quad (15)$$

zusammenhängen, wobei λ als temperaturabhängige Molekularfeldkonstante bezeichnet wird. Dadurch lässt sich (14) als

$$\mathcal{H} = g\mu_B \sum_i \mathbf{S}_i \cdot (\mathbf{B} + \mathbf{B}_M) \quad (16)$$

schreiben, was dem Hamiltonian eines Paramagneten gleicht.

Nun lässt sich zeigen, dass unterschiedliche Lösungen für unterschiedliche Temperaturbereiche bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes erhalten werden können.

Diese sind durch eine kritische Temperatur, hier als ferromagnetische Curie Temperatur $T_C = C\lambda$ bezeichnet, festgelegt.

$T < T_C$: Hier werden drei Lösungen erhalten, wobei sich zwei nur um ein Vorzeichen unterscheiden. Die instabile Lösung $M = 0$ und zwei stabile mit $M \neq 0$. Dementsprechend kommt es in einem solchen System zu einer spontanen Magnetisierung mit einer ferromagnetischen Ordnung.

$T > T_C$: Hier wird nur eine Lösung mit $M = 0$ erhalten. Man befindet sich in der paramagnetischen Phase.

Curie-Weiss-Gesetz: Hier betrachten wir den Fall $T \gg T_C$ bei einem vorhandenen äußeren Magnetfeld. Der Beitrag des Molekularfeldes ist immer noch vorhanden und es lässt sich zeigen, dass für die paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi_P = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (17)$$

gilt, mit der Weiss-Temperatur Θ . Zu beachten ist hier allerdings, dass bei realen Systemen im Allgemeinen $T_C \neq \Theta$ gilt [24].

2.3.5 Antiferromagnetismus

Die Spins eines Antiferromagnets ordnen sich unterhalb der Néel-Temperatur T_N , was als Peak in der Suszeptibilität zu erkennen ist. Unterhalb von T_N sinkt die Suszeptibilität [21]. Antiferromagneten lassen sich ebenfalls annähernd durch Formel (14) beschreiben. Hier liegt allerdings eine signifikante antiferromagnetische Wechselwirkung $J_{ij} < 0$ zwischen vielen Spins vor. Dadurch ordnen sie sich in einer Weise, welche eine Magnetisierung $M = 0$ bei keinem externen Magnetfeld zur Folge hat. Betrachtet man einen Antiferromagnet bestehend aus zwei gleichwertigen ferromagnetischen Untergittern, so ist es für jeden Spin energetisch am günstigsten, wenn die nächsten benachbarten Spins genau in die andere Richtung ausgerichtet sind. Die Magnetisierungen der beiden Untergitter heben sich dadurch gegenseitig auf. Man kann ähnlich wie beim Ferromagnetismus zeigen, dass ein Übergang in die paramagnetische Phase erfolgt, sobald eine kritische Temperatur, hier als Néel-Temperatur T_N bezeichnet, überschritten wird. Das Curie-Weiss-Gesetz (17) gilt hier ebenfalls, jedoch beachte man, dass die Weiss-Temperatur Θ hier negativ ist. Da Θ mit dem Molekularfeld zusammenhängt, lassen sich hierdurch Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen den Ionen ziehen [21]; Θ ist nämlich proportional zur Summe aller Wechselwirkungen bezogen auf ein Spin [15]. Die Ausrichtungen der magnetischen Momente der Untergitter sind auch abhängig vom vorhanden magnetischen Feld. Generell werden die Momente bei steigendem Magnetfeld immer paralleler zu

diesem. Sind allerdings die magnetischen Momente anfangs (anti)parallel zum magnetischen Feld ausgerichtet, so kann es bei einem steigenden magnetischen Feld zu einem plötzlichen Richtungswechsel (Spin Flop) des antiparallelen Moments kommen. Das anfangs parallele Moment verändert auch etwas seine Ausrichtung. Hierdurch verändert sich auch die Magnetisierung plötzlich. Dieser Phasenübergang ist in Abbildung 1 dargestellt.

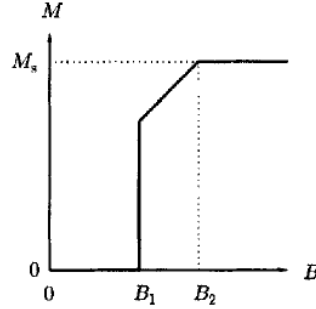


Abbildung 1: *Magnetisierung eines Antiferromagnets in Abhängigkeit des (anti)parallel zu den Momenten stehenden Magnetfeldes. Bei B_1 findet Spin Flop Phasenübergang statt und bei B_2 sind die Spins gesättigt, entnommen aus [6].*

2.3.6 Frustration

Existiert in einem Spinsystem kein eindeutiger Grundzustand, so nennt man dieses System frustriert. Ein anschauliches Beispiel ist in Abbildung 2 dargestellt. Dieses ist antiferromagnetisch über ihre nächste Nachbarn gekoppelt und die Spins in Dreiecken angeordnet. Hier gibt es nun mehrere Möglichkeiten die Spins anzuordnen, dementsprechend gibt es keinen energetisch ausgezeichneten Grundzustand. Ein Indiz für das Maß für den Grad der magnetischen Frustration eines Systems stellt der Frustrationsparameter

$$f = \frac{|\Theta|}{T_C} \quad (18)$$

dar. Hierbei ist Θ die Weiss-Temperatur und T_C die jeweils kritische Temperatur. Man sagt, das System ist stark frustriert für $f > 10$ [24].

2.4 Spinketten

Sind die Spins in einer eindimensionalen Kette angeordnet und wechselwirken quasi nur untereinander ($J_x \gg J_y; J_z$), so bezeichnet man dies als eine Spinkette. Können die Spins aufgrund von Anisotropie weitestgehend nur (anti)parallel (1D) angeordnet sein, bezeichnet man sie als Ising Spins, in parallelen Ebenen (2D) als XY Spins und im ganzen Raum (3D) als Heisenberg Spins.

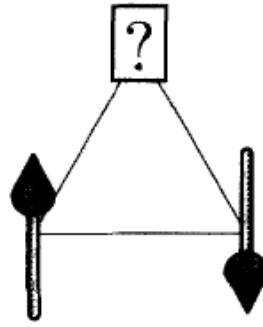


Abbildung 2: Schematische Darstellung von magnetischer Frustration anhand eines antiferromagnetisch gekoppelten Dreiecksgitters. entnommen aus[6].

2.5 Magnetisches Verhalten von Übergangsmetallkomplexen

Oftmals ist es für ein Übergangsmetall(ion) energetisch günstiger, sich mit Liganden (CO-, NO-, etc.) zu umgeben [13]. Wenn diese Liganden nun mit den d-Elektronen des Zentralatoms wechselwirken, werden je nach Anordnung der Liganden die Energien der einzelnen anisotropen d-Orbitale verändert. Es kommt zu einer Aufspaltung wie in Abbildung 3 dargestellt.

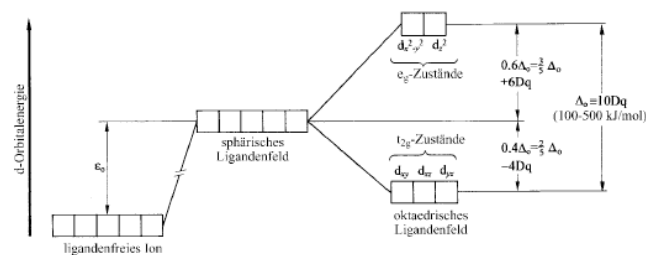


Abbildung 3: Energieaufspaltung der 3 d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld, entnommen aus [13].

Je nach Stärke der Aufspaltung werden die Orbitale unterschiedlich besetzt. Bei einer großen Aufspaltung ist es für die Elektronen energetisch günstiger manche d-Orbitale schon doppelt zu besetzen, während andere noch leer sind. Somit ist auch der Gesamtspin möglichst klein und wir haben einen Low-Spin-Komplex. Ist dagegen die Aufspaltung nicht zu groß, so wird aufgrund der Spinpaarungsenergie (wegen der Coulomb-Abstoßung) jedes d-Orbital einfach besetzt und der Gesamtspin wird maximiert. Wir haben einen High-Spin-Komplex [13].

2.5.1 Molekulare Magneten

Um das statische und dynamische magnetische Verhalten von molekularen Magneten beschreiben zu können, muss man zunächst etwas auf die Eigenschaften von Spins in Kristallfeldern eingehen. Die Form und Energie der d-Orbitale wird durch

die Wechselwirkung mit den Liganden (Kristallfeld) und die LS-Kopplung (hauptsächlich bei den f-Orbitalen) beeinflusst. Hierdurch wird eine Anisotropie erzeugt, welche eine Aufhebung der Entartung der Spin-Zustände M_S (z-Komponente des Gesamtspins des Systems), bei keinem angelegten Magnetfeld (Nullfeldaufspaltung) zur Folge haben kann [28].

Es zeigt sich, dass es eine gute Näherung zur Beschreibung des Systems ist, den allgemeinen Gesamthamiltonian $\mathcal{H}$ mit dem angenommenen Hamiltonian des Kristallfeld-Spin-Systems $\mathcal{H}_K$ zu modifizieren

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathcal{H}_K. \quad (19)$$

Hierbei stellt $\mathbf{g}$ einen Tensor dar. Als Annahme für das Kristallfeld lässt sich schreiben

$$\mathcal{H}_K = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}. \quad (20)$$

Dort ist $\mathbf{D}$ ein symmetrischer reeller Tensor. Dies lässt sich bei geeigneter Achsenwahl zu

$$\mathcal{H}_K = D[S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (21)$$

umschreiben, mit $D = D_{zz} - \frac{1}{2}D_{xx} - \frac{1}{2}D_{yy}$ und $E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$. Besitzt das System ausschließlich axiale Symmetrie, so gilt $E = 0$ und Gleichung (21) vereinfacht sich bei Vernachlässigung des konstanten Terms zu

$$\mathcal{H}_K = DS_z^2. \quad (22)$$

Hieraus folgt, dass bei einer positiven Anisotropiekonstanten D die Zustände mit dem kleinsten $|M_S|$ am stabilsten sind, bei einem negativen D die Zustände mit dem größten $|M_S|$ [12]. Hierdurch entsteht eine Energiedifferenz ΔE zwischen energetisch günstigstem und ungünstigem Zustand M_S von ungefähr $\Delta E = DS^2$.

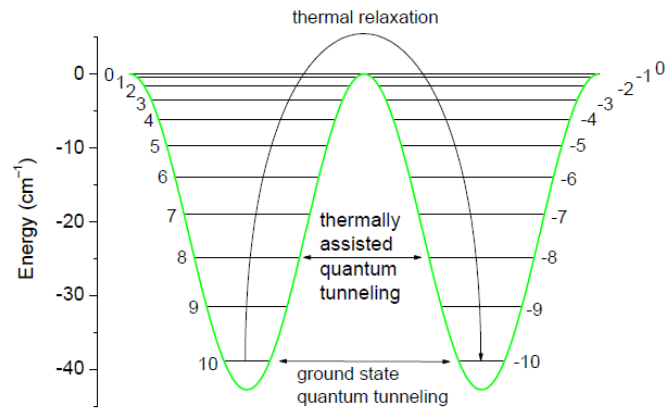


Abbildung 4: Möglichkeiten, welche zu einer Umkehr der Magnetisierung führen, entnommen aus [26].

Das System kann nun dessen Magnetisierung auf unterschiedliche Weisen umkehren, wie in Abbildung 4 dargestellt. Dies geschieht um die Gesamtenergie des Systems zu minimieren. Ist nun der thermische Umkehrprozess dominant, ist die Relaxationszeit(Néel-Lebensdauer) τ gegeben durch:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_{eff}/k_B T) \quad (23)$$

In dieser Gleichung ist τ_0 eine Konstante, welche bei molekularen Magneten Werte von $10^{-7} - 10^{-10}$ s annimmt [28]. Das effektive Potential ist $U_{eff} \approx \Delta E$ und hängt bei genauerer Bestimmung mit der Anisotropiekonstanten D über

$$U_{eff} = \begin{cases} |D|S^2 & \text{wenn } S \text{ ganzzahling} \\ |D|(S^2 - 1/4) & \text{wenn } S \text{ halbzahling} \end{cases} \quad (24)$$

zusammen [12]. Genereller ist die Gesamtrelaxationszeit τ jedoch gegeben durch verschiedene Prozesse

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{QTM}(H)} + AH^n T + CT^m + \frac{1}{\tau_0} \exp(-U_{eff}/k_B T). \quad (25)$$

Hier beschreibt der erste Term von links den quantenmechanischen Tunnelprozess, der zweite Term mit der Konstanten A und $n \in (2; 4; 2)$ den direkten Prozess, der dritte Term mit der Konstanten C und $m \in (7; 9; 5)$ den Raman-Prozess und der letzte Term den thermischen Umkehrprozess (Orbach-Prozess). Die Werte für n, m hängen davon ab, um welche Art von Ion es sich handelt [29, 7].

Die Magnetisierung M hängt bei einer Anfangsmagnetisierung M_0 und Abwesenheit eines Magnetfeldes, zeitlich über

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (26)$$

zusammen. Bei der Beschreibung von molekularen Magneten fällt auch gerne der Begriff der Blocking Temperature T_B . Bei dieser Temperatur gilt $\tau = 100$ s [28].

2.5.2 Dynamische Suszeptibilität

Um etwas über die dynamischen magnetischen Eigenschaften eines Stoffes zu erfahren, wird die Suszeptibilität χ_{ac} bei einer sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω periodisch ändernden magnetischen Erregung $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$ gemessen.

Bei einer Messung der Suszeptibilität mittelt man allerdings über eine Periode. Für dessen Real- und Imaginärteil schreibt man [27]

$$\chi_{ac} = \chi' - i\chi''. \quad (27)$$

Die physikalischen Bedeutungen von χ' und χ'' werden klar, wenn man sich die Impedanz einer realen Spule ansieht

$$Z_L = i\omega L = i\omega L_0\mu_0(1 + \chi_{ac}) = i\omega L_0\mu_0(1 + \chi') + \omega L_0\mu_0\chi''. \quad (28)$$

Hierbei ist L_0 die Spulengeometriekonstante. Man sieht, dass sich die Impedanz der realen Spule wie eine ideelle Spule in Reihe mit einem Widerstand verhält [10]. Hier erkennt man, dass χ'' für die Verluste (Ummagnetisierungsverluste) ausschlaggebend ist.

Nun lässt sich empirisch zeigen, dass sich die Suszeptibilität χ_{ac} von Systemen mit einer Relaxationszeitenverteilung um τ , gut durch

$$\chi_{ac}(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (29)$$

beschreiben lassen [27, 28]. Hierbei stellt α eine Konstante zwischen 0 und 1 dar und beschreibt die Verteilung der Relaxationszeit. Dieses Modell wird auch als verallgemeinertes Debye-Modell bezeichnet. Für $\alpha = 0$ entspricht es einem System mit nur einer Relaxationszeit und wird Debye-Modell genannt. χ_S und χ_T sind die isotherme bzw. adiabate Suszeptibilität und lassen sich bestimmen durch $\chi_{ac}(\omega \rightarrow \infty)$ bzw. $\chi_{ac}(\omega \rightarrow 0)$.

Dies lässt sich aufspalten in Real- und Imaginärteil.

$$\chi'(\omega) = \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (30)$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\pi}{2}\alpha) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad (31)$$

Hieraus ergibt sich, dass das Maximum von χ'' bei $\omega = \tau^{-1}$ gegeben ist.

Außerdem lässt sich für die Suszeptibilität mit einer Verteilung der Relaxationszeiten, welche langsam in $\ln(\tau)$ variieren, [18]

$$\chi''(\omega) \approx -\frac{\pi}{2} \frac{\partial \chi'(\omega)}{\partial \ln \omega} \quad (32)$$

zeigen.

3 Experimentelles

3.1 MPMS

Sofern nicht anders angegeben, wurde bei den nachfolgenden Messungen der Magnetisierungen ein *Magnetic Property Measurement System*[®] 3 von *Quantum Design, Inc.* verwendet. In der Kammer, worin sich die Probe befindet, kann ein homogenes statisches Magnetfeld von -7 bis 7 T und eine Temperatur von $1,8$ bis 400 K erzeugt werden. Dabei wird das Moment einer Probe über die Änderung des magnetischen Flusses von supraleitenden Spulen detektiert und an ein induktiv gekoppeltes *Superconducting QUantum Interference Device* (SQUID) weitergegeben. Dieses verwandelt elektrische Ströme sehr exakt in elektrische Spannungen, welche weiter verarbeitet werden können.

3.1.1 DC-Messverfahren

Sofern nicht anders angegeben wurde das sogenannte DC-Messverfahren benutzt. Hierbei wird angenommen, dass die Probe ein punktförmiges Dipolmoment besitzt. Die Probenposition wird bei der Messung langsam variiert. Es werden standardmäßig immer zwei Momente errechnet, eines mit einer variablen Probenposition (bezüglich des Probenhalters), und ein zweites mit einer vorgegebenen Probenposition, welche anfangs durch automatisches oder manuelles Zentrieren vorgegeben wurde. Diese Positionen bestimmen, wie im nachfolgenden Schritt die Daten mit einem Modell gefittet werden um ein Moment zu erhalten. Es wurde standardmäßig das errechnete Moment bei einer variablen Probenposition verwendet.

Fehlerkorrektur: Ist der Probenhalter homogen von der Stoffzusammensetzung und Massenverteilung und lang im Vergleich zum Abstand der detektierenden Spulen, so liefert er fast keinen Untergrund, da bei dem Bewegen des Halters der magnetische Durchfluss durch die Spulen nicht geändert wird. Wird nun dagegen eine Pulverprobe in eine eher kurze Kapsel gegeben und beide gleichzeitig gemessen, so liefert die Kapsel sehr wohl einen Beitrag zum errechneten Moment, welcher maximal annähernd mit den gemessenen Momenten korrigiert werden kann, da nicht lineare Schritte (Fitten der erhaltenen Spannungskurven) beteiligt sind [11]. Der zum gemessenen Moment addierte Untergrund eines Messinghalters mit dazugehöriger Kapsel, zu sehen in Abbildung 5, bewegt sich wahrscheinlich im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $-6 \cdot 10^{-6}$ erg G^{-1} bei einem Magnetfeld von $0,1$ T und ist somit oftmals sehr klein im Vergleich zum Moment der Probe. Eine genaue Bestimmung hat sich allerdings als schwierig herausgestellt, weshalb auf eine Korrektur verzichtet wurde. Diese Schwierigkeiten lassen sich auch dadurch plausibilisieren, dass man einen Spalt in der Kapsel frei lassen muss, welcher genau der Probe entspricht. Wird

dieser nur leicht verändert, so verändert sich der gemessene Untergrund signifikant aufgrund der veränderten Massenverteilung. Wir können mit denen in Abbildung 5 bestimmten Werten und der Gleichung (7) abschätzen, dass sich das gemessene Moment bei einer Vergrößerung des Spalts um etwa $2 \cdot 10^{-6} \text{ erg G}^{-1} \text{ mm}^{-1}$ verändert.

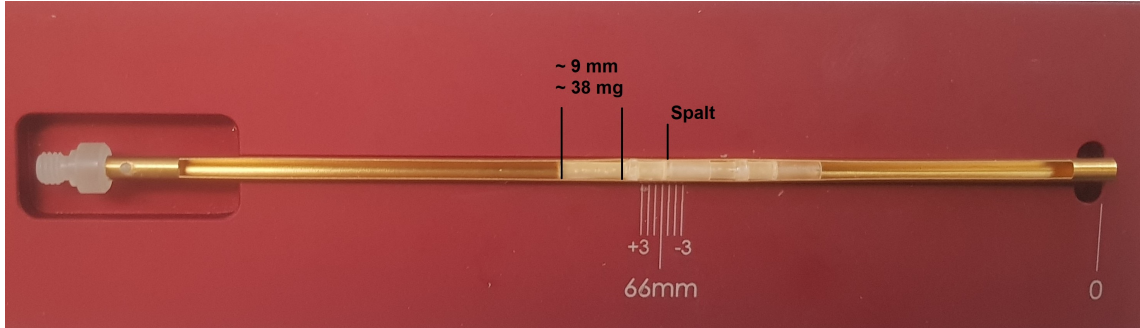


Abbildung 5: Bei Messungen von Pulverproben am MPMS verwendeter Messinghalter mit eingebauter leerer Kapsel.

Des weiteren nimmt die Maschine bei unseren Messungen bei eindeutigem Signal einen Fehler von etwa 5% bzw. 20% auf das errechnete Moment bei einer Probe mit einem Moment von unter 0,05 erg G^{-2} bzw. 0,17 erg G^{-2} an. Vergleicht man nun die erhaltenen Werte aus der $M(B)$ und der dazugehörigen $M(T)$ Messung miteinander, so erhalten wir Abweichungen von unter 1%, welche auch statistischer Natur sein können. Dementsprechend ist bei einer guten Eichung der Maschine davon auszugehen, dass dieser Fehler deutlich überschätzt wird. Darum wird dieser im Folgendem nicht beachtet.

3.1.2 AC-Messverfahren

Hier wird die Probe bei einem dynamischen Magnetfeld gemessen. Zusätzlich kann dies noch mit einem statischen Magnetfeld überlagert werden. Die Maschine vollzieht nun selbständig mehrere Messungen der dynamischen Suszeptibilität an unterschiedlichen Probenpositionen und gewinnt daraus die dynamische Suszeptibilität der Probe.

Fehlerkorrektur: Es hat sich gezeigt, dass es einen signifikanten sequenzabhängigen Untergrund gibt. Dieser war nicht nur allein vom Probenhalter abhängig, wie in Bild 6 und 7 zu sehen. Man kann diesen Untergrund möglicherweise mit einem Phasenübergang verwechseln, da ein Maximum in χ'' zu sehen ist [4]. Der Unterschied in den χ'' -Daten zwischen dem Messing- und dem Quarzhalter könnte auf mögliche Wirbelstromeffekte am Anfang und Ende des Bronzehalters zurückzuführen sein. Es wurden nicht mehrere Untergrundmessungen bei verschiedenen Kapseln und leicht unterschiedlichen Positionen angestellt. Dementsprechend kann der Fehler nicht ab-

geschätzt werden und eine Über- oder Unterkorrektur der Daten ist somit auch möglich.

3.2 PPMS mit VSM-Option

Bei unserer Version dieses *Physical Property Measurement System*[®] von *Quantum Design, Inc.* kann in der Kammer, worin sich die Probe befindet, ein homogenes statisches Magnetfeld von -14 bis 14 T und Temperatur von ca. $1,8$ bis 400 K erzeugt werden.

Bei dieser Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option wird die Probe um eine vorher festgelegte Probenposition schnell vibriert. Das magnetische Moment der Probe erzeugt hierbei eine Änderung des magnetischen Durchflusses in einer Spulenkonfiguration. Dadurch entsteht ein elektrischer Strom, woraus anschließend das Moment der Probe ermittelt werden kann. Der Fehler des Untergrundes aufgrund der Kapsel dürfte ähnlich wie beim DC-Messverfahren sein. Dieser Beitrag wurde hier ebenfalls nicht korrigiert.

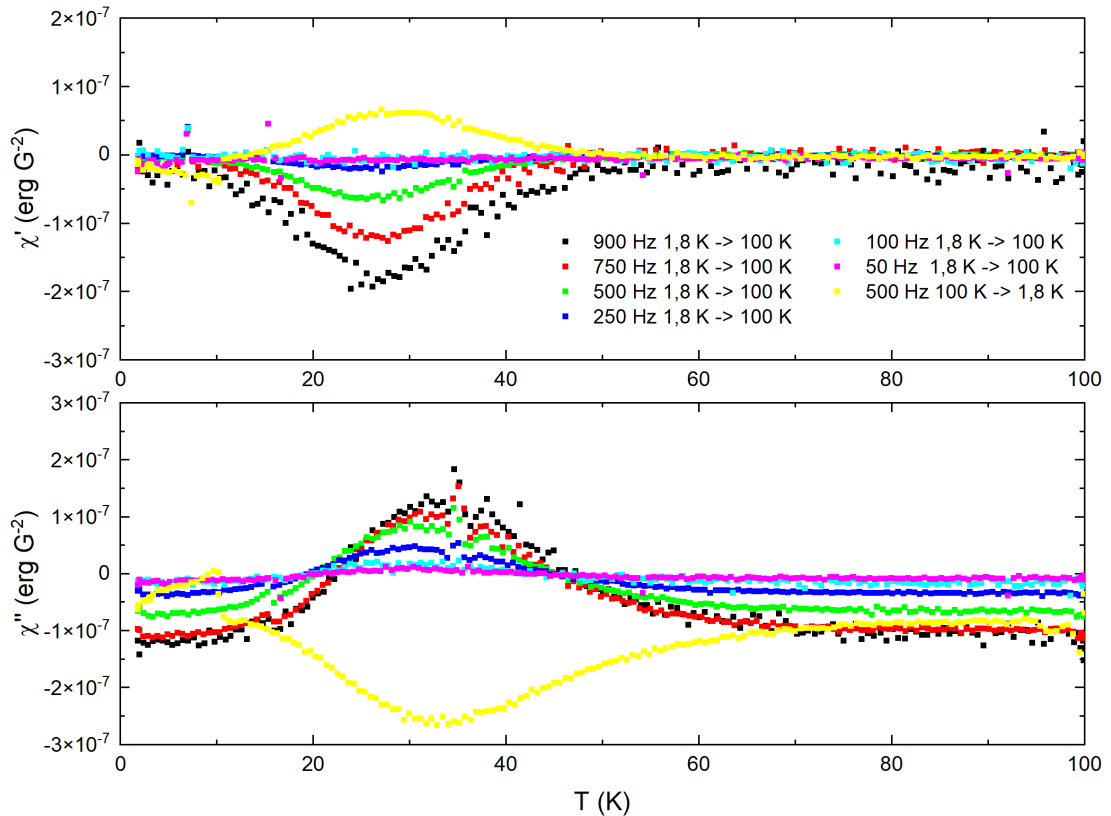


Abbildung 6: *Dynamische Suszeptibilität eines Messinghalters mit leerer Plastikkapsel, bei einer magnetischen Erregung von 0 Oe statisch + 3 Oe dynamisch. Bei jeder Messung wurde bei fester Frequenz die Temperatur verändert.*

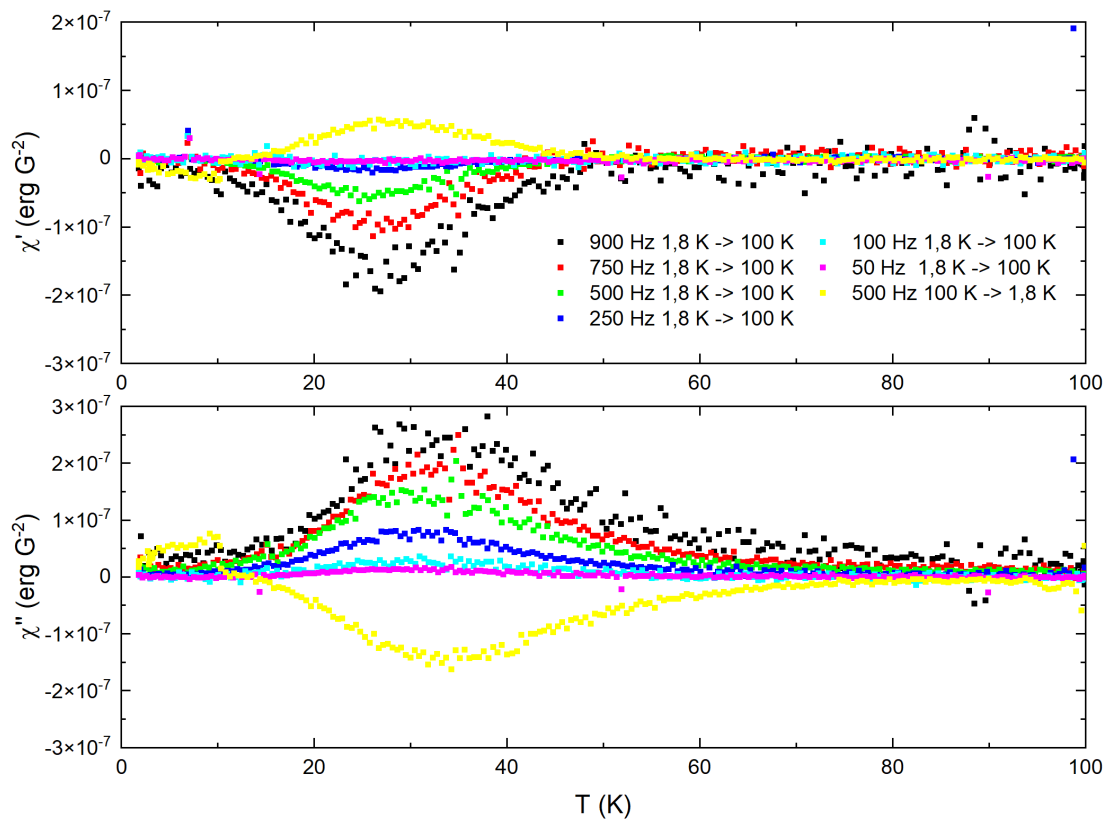


Abbildung 7: *Dynamische Suszeptibilität eines leeren Quarzhalters, bei einer magnetische Erregung von 0 Oe statisch + 3 Oe dynamisch. Bei jeder Messung wurde bei fester Frequenz die Temperatur verändert.*

4 Experimentelle Ergebnisse

4.1 $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$

Bei dieser Probe handelt es sich um eine quasi-1D Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette mit konkurrierenden Wechselwirkungen, welche zu unterschiedlichen Phasen führen. Darüber hinaus ist diese Probe gut vergleichbar mit dem bereits gut untersuchten Material Linarit($\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$), da die Struktur vergleichbar ist [19]. Dies folgt aus der Tatsache, dass Schwefel und Selen vergleichbare Atomradien besitzen.

Die hier untersuchte Probe stammt aus einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von A.N. Vasiliev [19] und wurde von Peter Berdonosov am Lomonosov Moscow State University, Russia vor dem 24.02.2022 synthetisiert und übergeben. Dabei handelt es sich um ein Pulver mit einer molaren Masse von $\text{MW} = 447,72 \text{ g mol}^{-1}$.

4.1.1 $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$

Linarit besitzt ein monoklines Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/m$ und den Gitterkonstanten $a = 9,682 \text{ \AA}$, $b = 5,646 \text{ \AA}$ und $c = 4,683 \text{ \AA}$. Der Winkel zwischen den Achsen a und b beträgt $\beta = 102,65^\circ$ [25]. Wie in Abbildung 8 zu sehen ist, sind die Kupferatome umgeben von vier Sauerstoffatomen. Diese sind in Form von Ketten entlang einer Kristallachse angeordnet.

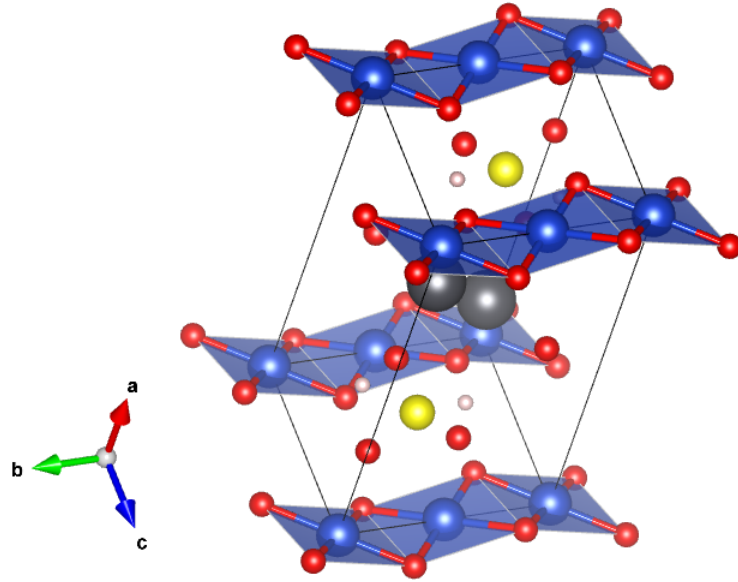


Abbildung 8: Kristallstruktur von Linarit ($\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$), mit Cu in blau, Pb in schwarz, S in gelb, O in rot und H in weiß. Die blauen Vierecke zeigen die einzelnen CuO_2 -Einheiten und die schwarze Linie markiert die Einheitszelle. Nach [19] und visualisiert mit VESTA [20].

Jedes Cu^{2+} Ion trägt einen effektiven Spin von $S = \frac{1}{2}$, da der Beitrag des Bahndrehimpulses durch das umliegende Kristallfeld unterdrückt wird. Entlang einer Kette

wechselwirken die Spins hauptsächlich über Cu-O-Cu- bzw. Cu-O-O-Cu-Bindungen mit ihren nächsten Nachbarn (NN) und ihren übernächsten Nachbarn (ÜNN) [25]. Zwischen den Ketten herrscht aufgrund der räumlichen Anordnung nur eine schwache Wechselwirkung, wodurch man dieses System als eine quasi-1D Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette beschreiben kann. Die Wechselwirkung ist aufgrund der Bindungsgeometrie ferromagnetisch für NN und antiferromagnetisch für ÜNN [25], weswegen das System frustriert ist [25].

Für Linarit wurde eine Néel-Temperatur von $T_N = 2,75(5)$ K und eine Curie-Weiss Temperatur von $\Theta = 27(2)$ K bestimmt [30]. Dies ergibt einem Frustrationsparameter von $f \approx 10$, was auf ein stark frustriertes System hinweist. Im Hochtemperaturbereich wurden g-Faktoren von $g_a = 2,34$, $g_b = 2,10$ und $g_c = 2,28$ für die Cu-Spins bestimmt. Das Maximum der Suszeptibilität $T_{\max}$ liegt bei 4,6 bis 5,0 K für die unterschiedlichen Achsen und hat einen Wert von etwa 0,045 bis 0,06 erg mol $^{-1}$ G $^{-2}$ [30].

Für Linarit existieren je nach Orientierung verschiedene magnetische Phasen. Ist das Magnetfeld parallel zur a- oder c- Achse des Kristalls ausgerichtet, so beobachtet man jeweils nur einen Phasenübergang. Ist das Magnetfeld dagegen parallel zur b- Achse ausgerichtet, so sind viele Phasenübergänge sichtbar [25]. All diese Phasenübergänge sind zusammengefasst in Abbildung 9.

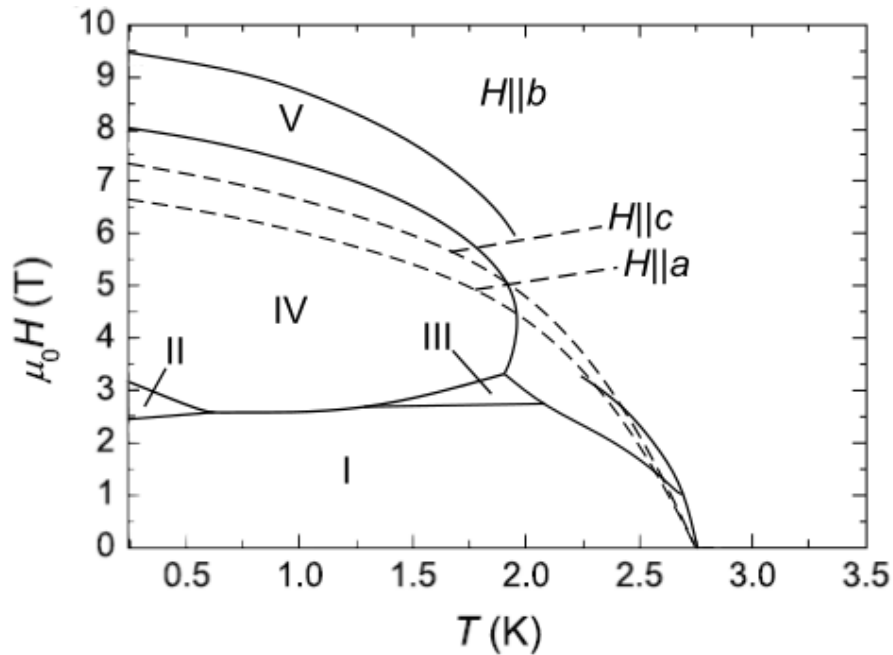


Abbildung 9: Magnetisches Phasendiagramm von Linarit. Die Phase I stellt den Grundzustand mit einer spiralen Anordnung der Spins dar. Die gestrichelten Linien zeigen die sichtbaren Phasenübergänge in der a- und c-Richtung. Adaptiert aus [25]

4.1.2 Messergebnisse

Die folgenden Messungen wurden an $m = 16,600(18)$ mg von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ gemacht. Es handelt sich um eine Pulverprobe, weswegen man bei einer ausreichenden Fixierung der Probe durch die Kapsel eine zufällige Orientierung der Kristalle erwartet. Daraus folgt, dass auch unsere Messergebnisse eine Mittelung aller Orientierungen darstellt.

In Abbildung 10 ist die gemessene statische Suszeptibilität bei zwei unterschiedlichen Magnetfeldern abgebildet. Die Suszeptibilität zeigt ein Maximum bei $T_{\text{max}} = 8,15(15)$ K mit einem Wert von $\chi_{\text{max}} = 0,0229(7)$ erg mol $^{-1}$ G $^{-2}$.

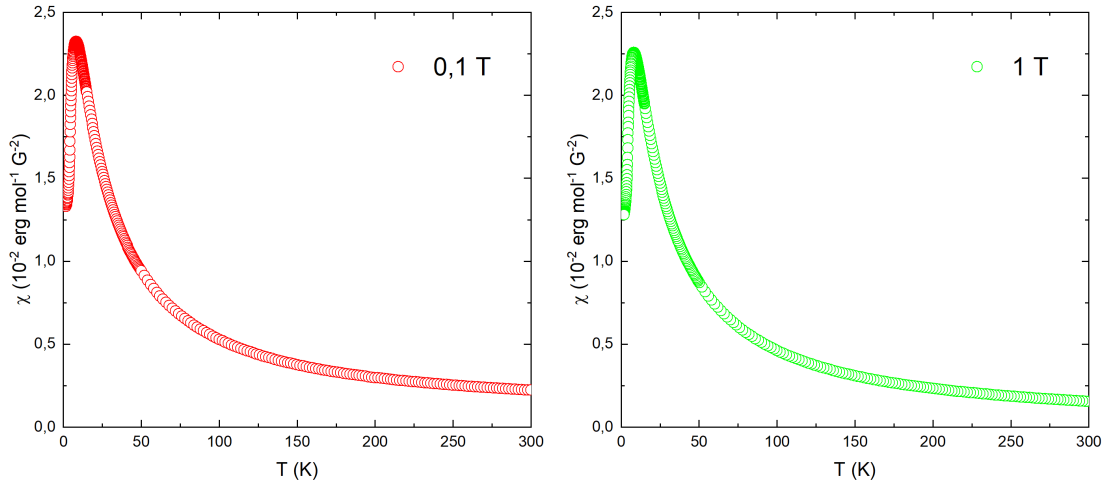


Abbildung 10: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität bei 0,1 und 1 T, von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$.

Bei niedrigen Temperaturen ist kein Verlauf nach dem Curie-Gesetz erkennbar. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass sich in der Probe keine signifikanten paramagnetischen Verunreinigungen befinden. Es ist jedoch ein unterschiedlicher Untergrund im Verlauf bei den unterschiedlichen Magnetfeldern erkennbar. Dabei könnte es sich um eine nicht paramagnetische Verunreinigung handeln. Des Weiteren kann man mit Abbildung 11 eine Néel Temperatur von $T_{\text{N}} = 4,30(5)$ K bestimmen. Bei dem zweiten Peak bei etwa 4,8 K und einem Magnetfeld von $B = 1,0$ T handelt es sich wahrscheinlich nicht um einen weiteren Phasenübergang, da dieser nur hier sichtbar ist. Bei einer späteren Messung war dies nicht reproduzierbar, siehe Abbildung 17. Eine signifikante Hysterese wurde in der statischen Suszeptibilität nicht beobachtet.

Die ermittelten Werte für T_{N} und T_{max} sind in etwa das 1,6-fache der Werte für Linarit. Der Wert von χ_{max} ist in etwa halbiert. Dies könnte womöglich auf eine vergleichsweise stärkere antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen sein.

Bei der Messung der Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes, zu sehen in Abbildung 12, kann für dessen isotherme Suszeptibilität ein Peak bei $B_{\text{SF}} = 2,80(3)$ T für Temperaturen unter 4 K entdeckt werden. Dies stellt wahrscheinlich einen

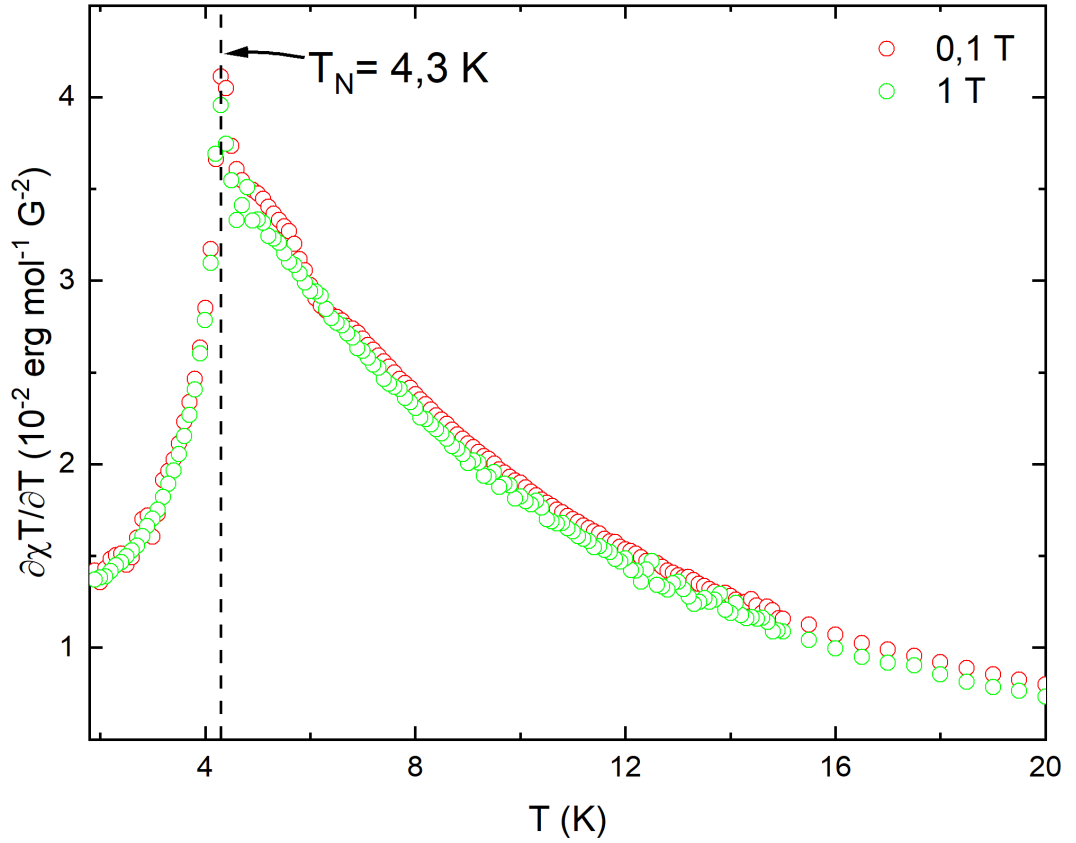


Abbildung 11: *Fisher's spezifische Wärme bei 0.1 und 1 T, von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$. Die vertikal gestrichelte Linie markiert das Einsetzen der antiferromagnetischen Ordnung bei T_N .*

Spin-Flop-Phasenübergang dar, welcher typisch für diese Art von Spinketten ist [25]. Eine Sättigung des Moments ist bei einem Magnetfeld von 7 T noch nicht zu erkennen. Auffällig ist auch eine Krümmung in der isothermen Suszeptibilität bei niedrigen Feldern, welche bei jeder hier gemessenen Temperatur vorhanden ist. Hierbei könnte es sich um eine Verunreinigung der Probe handeln. Dieses Merkmal ist bei Linarit nicht zu beobachten [25].

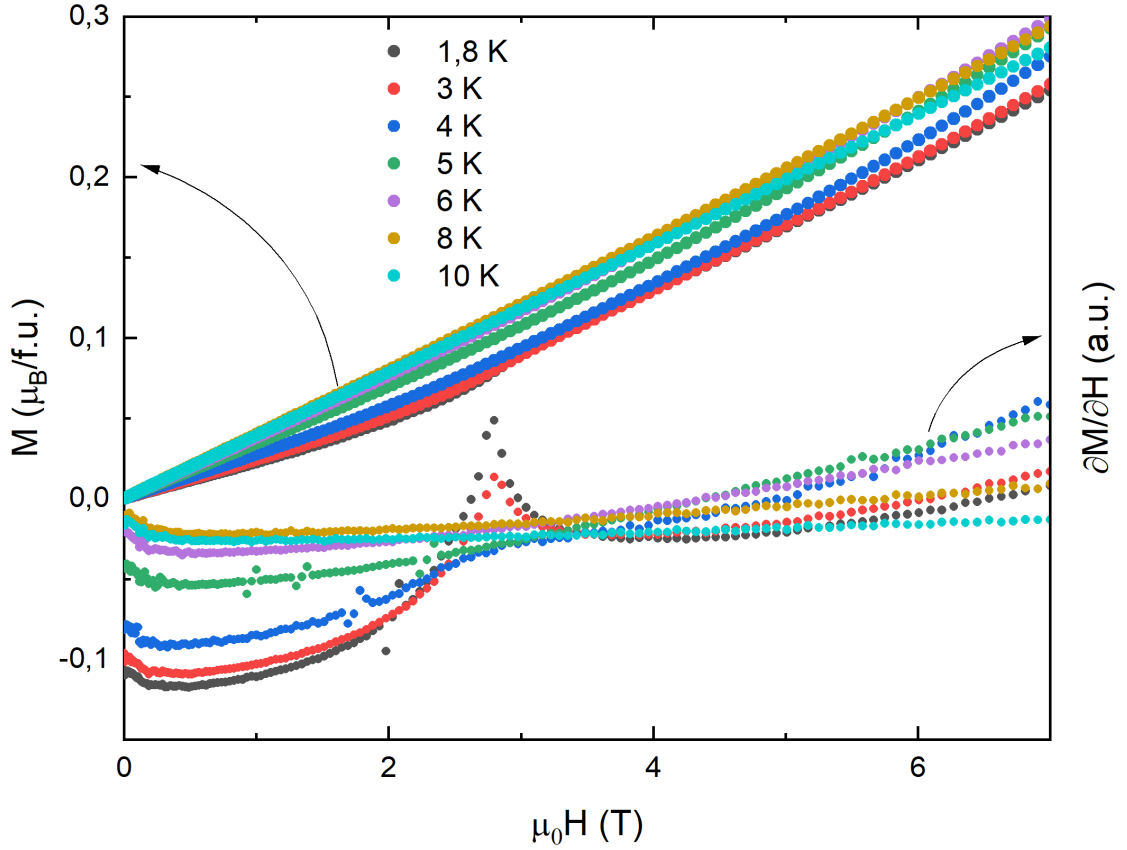


Abbildung 12: Isotherme Magnetisierung und Suszeptibilität bei ausgewählten Temperaturen, von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$.

Bestimmung der magnetischen Parameter: Im Nachfolgenden werden die magnetischen Parameter auf zwei verschiedene Weisen bestimmt und die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen um den Fehler durch die Methode abschätzen zu können.

Für die Auswertung benutzen wir Gleichung (17) und nehmen noch einen temperaturunabhängigen Untergrund χ_0 an. Umgeformt erhalten wir

$$\chi T = C \frac{T}{T - \Theta} + \chi_0 T \approx C + \chi_0 T, \quad (33)$$

falls $|\Theta|$ klein gegen T ist.

In Abbildung 13 wird bemerkt, dass χT bei höheren Temperaturen einen nahezu linearen Temperaturverlauf besitzt. Dementsprechend wurde ein linearer Fit vollzogen und wir erhalten die in Tabelle 1 dargestellten Parameter.

$\mu_0 H$ (T)	C (erg mol ⁻¹ G ⁻² K)	χ_0 (erg mol ⁻¹ G ⁻²)
0,1	0,45997 (23)	$6,896 (11) \cdot 10^{-4}$
1,0	0,46268 (15)	$9,0 (7) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 1: Curie-Konstante und temperaturunabhängiger Untergrund von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$, ermittelt wie im Text beschrieben.

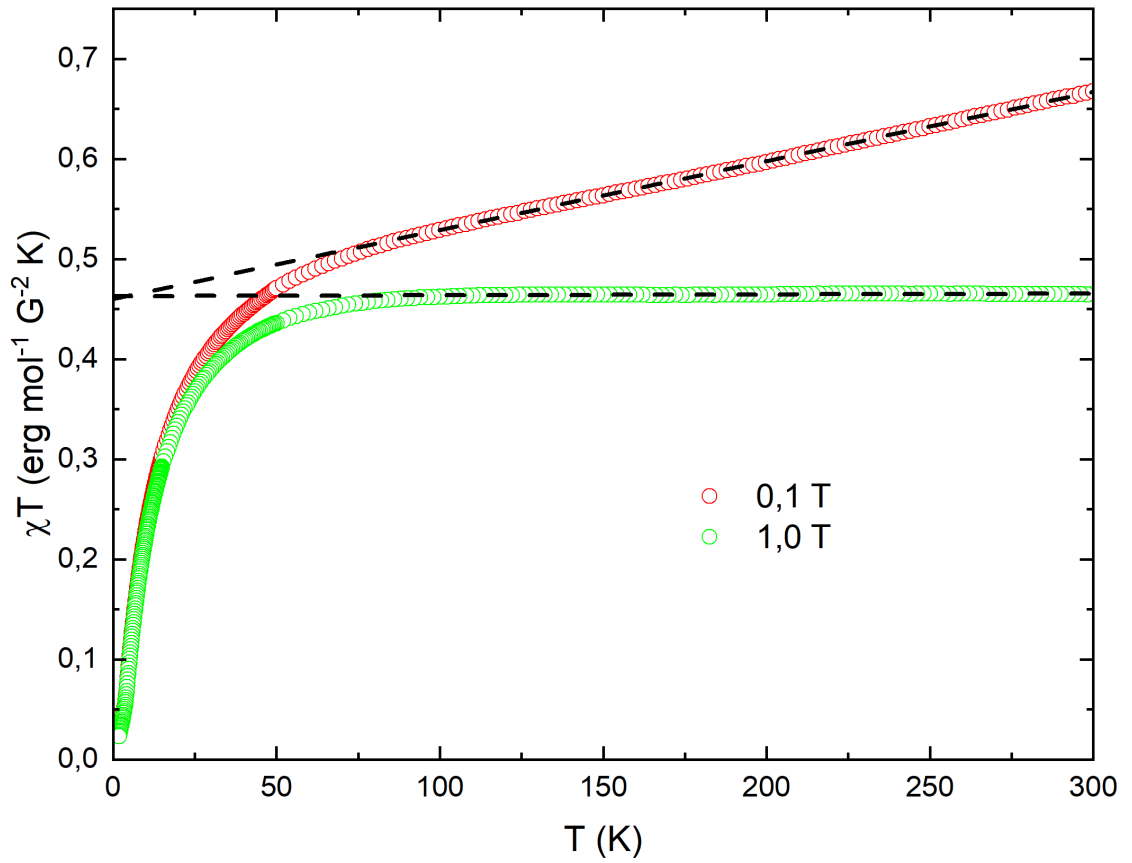


Abbildung 13: *Produkts aus Suszeptibilität von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ und Temperatur in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen bei unterschiedlichen Magnetfeldern.*

Der dort bestimmte Untergrund wurde nun von den Suszeptibilitäts-Daten subtrahiert. In Abbildung 14 ist die korrigierte inverse Suszeptibilität zu sehen. Die Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes (Gleichung (17)) ergibt die in Tabelle 2 eingetragenen magnetischen Parameter.

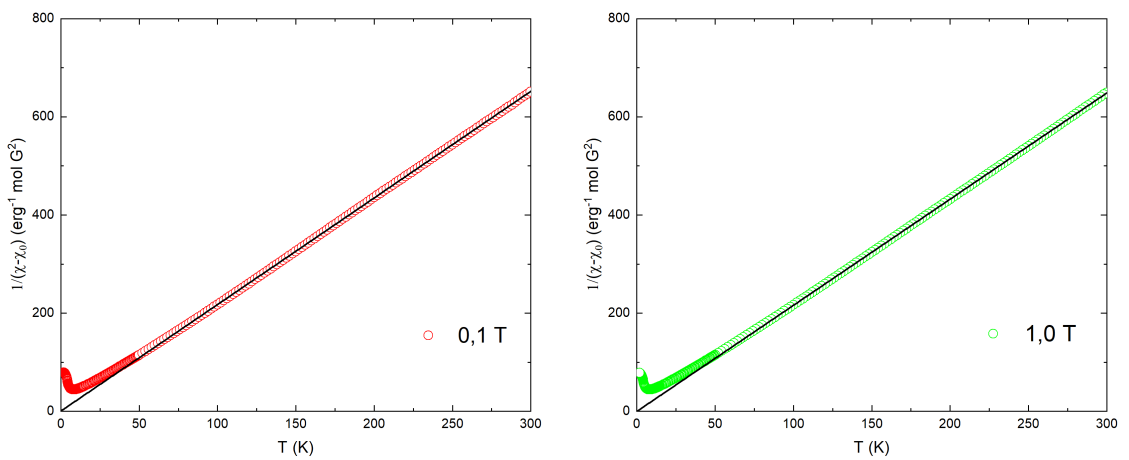


Abbildung 14: *Temperaturabhängigkeit der inversen Suszeptibilität von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ bei unterschiedlichen Magnetfeldern nach Korrektur des Untergrundes.*

$\mu_0 H$ (T)	C (erg mol ⁻¹ G ⁻² K)	Θ (K)
0,1	0,46043(22)	-0,20 (10)
1,0	0,46243(15)	0,11 (6)

Tabelle 2: Curie-Konstante und Weiss-Temperatur von $PbCuSeO_4(OH)_2$, ermittelt wie im Text beschrieben.

Zum Vergleich wurde nun auch ein Fit der inversen Suszeptibilität ohne vorherige Korrektur des Untergrundes mit Gleichung (33) vorgenommen. Die erhalten Parameter sind in Tabelle 3 dargestellt.

$\mu_0 H$ (T)	C (erg mol ⁻¹ G ⁻² K)	Θ (K)	χ_0 (erg mol ⁻¹ G ⁻²)
0,1	0,4470(9)	2,51 (18)	$7,233 (23) \cdot 10^{-4}$
1,0	0,4688(9)	-1,15 (18)	$-6,7 (22) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3: Curie-Konstante, Weiss-Temperatur und temperaturunabhängiger Untergrund von $PbCuSeO_4(OH)_2$, ermittelt wie im Text beschrieben.

Ausgewertet durch die erste Methode stimmen die Werte für die Curie-Konstanten und die Weiss-Temperaturen (Tabelle 2) bei unterschiedlichen Feldern besser überein, als mit der zweiten Methode ausgewertet (Tabelle 3). Die Abweichungen zwischen den Methoden könnte man auf eine starke Korrelation der Fitparameter zurückführen. Dementsprechend schätzen wir die Parameter mit dem Mittelwerten der ersten Methode ab. Als Fehler nehmen wir die maximale Abweichung des Mittelwerts an. Wir erhalten $C = 0,461(14)$ erg mol⁻¹ G⁻² K und $\Theta = -0,1(24)$ K. Der resultierende Fehler der Einwaage ist deutlich geringer und wurde vernachlässigt. Hierdurch erhält man nach Gleichung (18) einen Frustrationsparameter von $f \approx 0$, wonach es sich hierbei um ein nicht stark frustriertes System handeln könnte. Es kann allerdings auch sein, dass sich die unterschiedlichen Beiträge der Wechselwirkungen in der Molekularfeldnäherung gerade kompensieren und f hier kein gutes Maß der Frustration darstellt. Des Weiteren könnte Θ in Anbetracht des feldabhängigen Untergrundes auch ungenügend bestimmt worden sein. Da es wenige theoretische Arbeiten zu den Effekten von Verunreinigungen in frustrierten Systemen [24] gibt, sollte zukünftig auch die Magnetisierung bei noch höheren Temperaturen gemessen werden. Aus den erhaltenen Curie-Konstanten können wir unter Annahme von $J = S = \frac{1}{2}$ für das Kupferion einen g-Faktor von $g = 2,22(3)$ bestimmen, welcher (sehr) gut mit Hochfeld-ESR Messungen übereinstimmt. Hier konnten g-Faktoren von 2.09(3) und 2,32(3) bei einer fixierten Probe bei hoher Temperatur beobachtet werden [23]. Eine Übereinstimmung mit dem g-Faktor von Linarit besteht ebenfalls.

Der Unterschied im Untergrund zwischen den Messwerten bei unterschiedlichen Magnetfeldern ist signifikant. Als Abschätzung werden die Werte aus Tabelle 1 verwendet, der Fehler ergibt sich aus der Differenz zu den in Tabelle 3 erhaltenen Werten. Dementsprechend erhält man für den Untergrund bei 0,1 bzw. 1 T die Beiträge von

$$\chi_0^{0,1T} = 6,90(34) \cdot 10^{-4} \text{ bzw. } \chi_0^{1T} = 9(16) \cdot 10^{-6} \text{ erg mol}^{-1} \text{ G}^{-2}.$$

Betrachtet man nun Abbildung 12, so stellt sich die Frage, ob die beobachtete Krümmung der isothermen Suszeptibilität bei niedrigen Feldern vielleicht die Ursache des unterschiedlichen Untergrundes darstellen könnte. Um dies zu untersuchen wurde von dem Magnetisierungsdaten bei 8 und 10 K ein linearer Untergrund abgezogen, welcher lokal den Beitrag der eigentlichen Spinkette darstellen müsste. Dies ist in Abbildung 15 zu sehen. Hier sieht es so aus, als wäre in der Probe möglicherweise eine ferromagnetische Verunreinigung, welche bei einem Magnetfeld von 0,5 T bereits gesättigt ist. Nun kann eine grobe Abschätzung angestellt werden.

Es wird angenommen, dass sich der Untergrund $\chi_0(H)$ aus

$$\chi_0(H) = \chi_D + \frac{M_{Unt}(H)}{H} \quad (34)$$

zusammensetzt. Hierbei stellt χ_D den diamagnetischen Untergrund nach Gleichung (7) dar und $M_{Unt}(H)$ die in Abbildung 15 zu sehende Untergrundmagnetisierung. Der Beitrag der Kapsel wurde vernachlässigt, da dieser nur schlecht bestimmt werden konnte und in etwa eine Größenordnung kleiner ist als χ_D . Daher und anhand von Beispielen in [3] nimmt man einen Fehler von etwa 20% für χ_D an, so erhält man $\chi_0^{0,1T} = 8,0(5) \cdot 10^{-4} \text{ erg mol}^{-1} \text{ G}^{-2}$ und $\chi_0^{1,0T} = -2(5) \cdot 10^{-5} \text{ erg mol}^{-1} \text{ G}^{-2}$. Diese Werte stimmen in etwa mit den zuvor bestimmten Werten überein. Demnach könnte eine Verschmutzung mit einem ferromagnetischen Stoff als möglich erachtet werden. Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Probe über die Zeit hinweg oberflächlich oxidiert ist und dies auch einen Einfluss haben könnte.

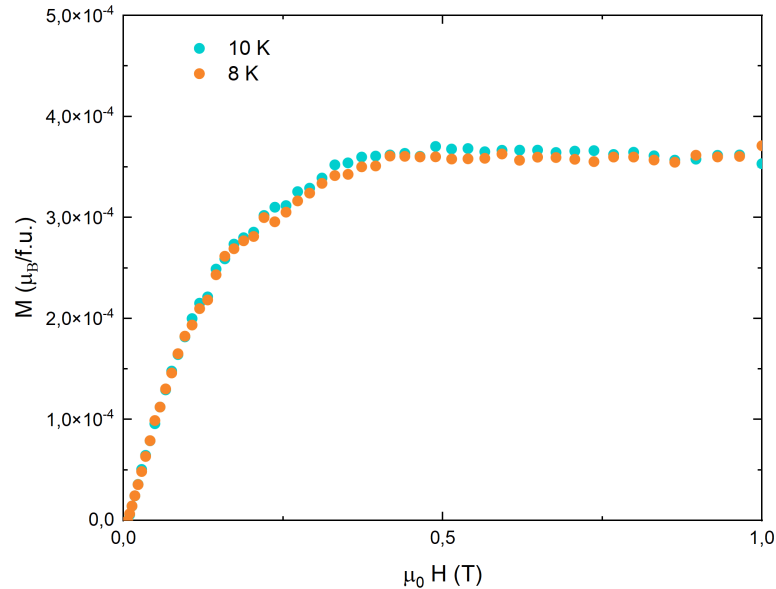


Abbildung 15: *Magnetisierung von $PbCuSeO_4(OH)_2$ in Abhängigkeit des Feldes bei unterschiedlichen Temperaturen nach Abzug eines individuellen linearen Untergrunds. Von $PbCuSeO_4(OH)_2$.*

Bestimmung der Phasenübergänge bei höheren Magnetfeldern: Die nachfolgenden Messungen wurden in einem PPMS von *Quantum Design, Inc.* mit einem VSM-Modul durchgeführt. Bei jeder dargestellten Messung wurde in beide Richtungen gemessen, eine signifikante Hysterese wurde auch hier nicht beobachtet. In Abbildung 16 ist die gemessene Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur bei unterschiedlichen Magnetfeldern zu sehen. Man erkennt, dass das anfangs breitere Maximum der Suszeptibilität für höhere Magnetfelder schmaler wird und zu niedrigeren Temperaturen wandert. Das antiferromagnetische Aussehen besteht für alle gemessenen Kurven. Bei höheren Temperaturen ist nichts außergewöhnliches zu erkennen.

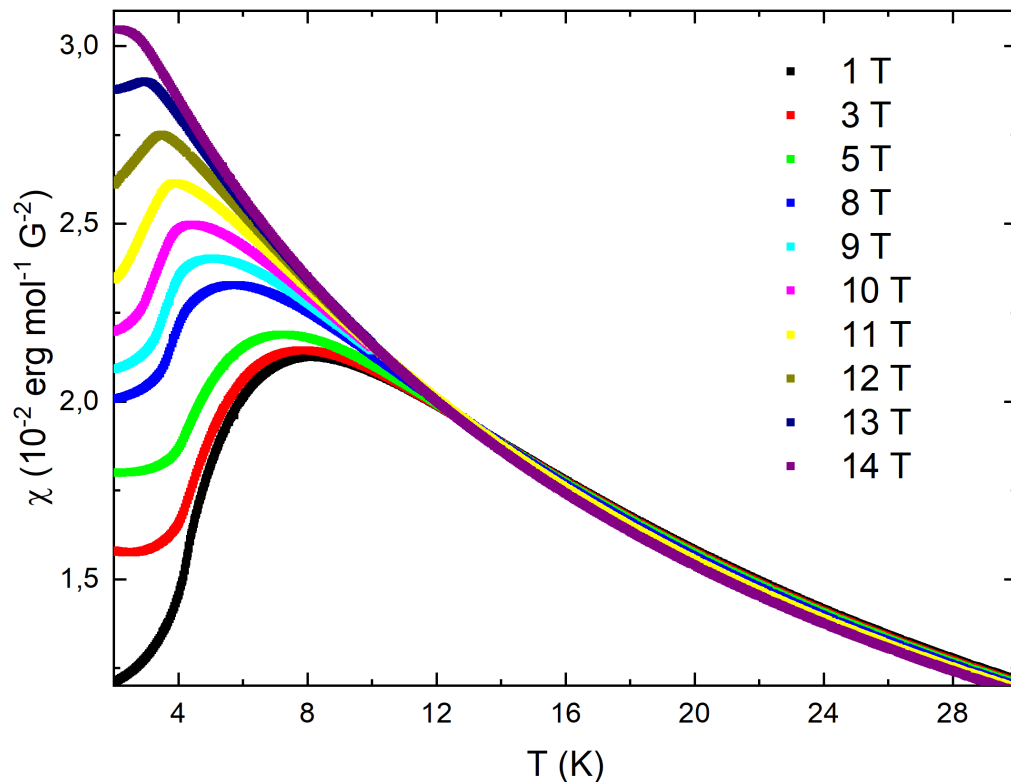


Abbildung 16: Temperaturabhängigkeit der statischen Suszeptibilität von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$, bei unterschiedlichen Magnetfeldern.

Betrachten wir die Fischers spezifische Wärme, Abbildung 17, so erkennen wir ein ähnliches Aussehen für die Kurven, welches bei Magnetfeldern von 8 bis 14 T ein eher flaches Maximum aufweist, sich für höhere Felder verbreitert und zu niedrigeren Temperaturen wandert. Ursache hierfür könnte eine Überlagerung der drei Maxima der unterschiedlichen Kristallorientierungen sein, welche bei höheren Feldern divergieren. Das Erscheinungsbild der Kurven für die Magnetfelder von 3 und 5 T ähneln sich ebenfalls. Man erkennt zwei Knicke kurz vor dem Maximum, welche sich wahrscheinlich ebenfalls durch die Überlagerung der Maxima der einzelnen Kristallorientierungen ergeben. Bei einem Magnetfeld von 1 T ist nur ein Maximum zu erkennen, dessen Position mit der Néel-Temperatur identifizierbar ist. Wir

können $T_N = 4,28(4)$ K bestimmen. Dieser Wert stimmt gut mit dem am MPMS bestimmten Wert überein.

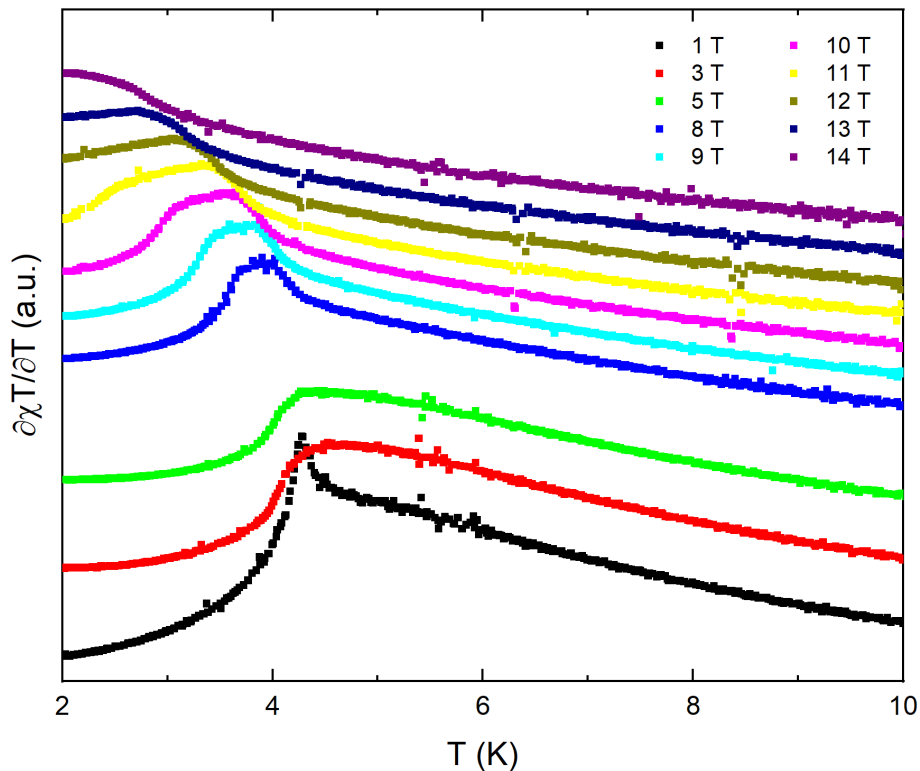


Abbildung 17: Temperaturabhängigkeit der Fischers spezifischen Wärme von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ bei unterschiedlichen Magnetfeldern. Die Kurven sind entlang der y-Achse geschiftet.

Ebenfalls wurde die Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes von 0 bis 14 T bei Temperaturen von 1,8 K bis 10 K gemessen. Für ausgewählte Temperaturen ist dies in Abbildung 18 dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen erkennt man eine Anomalie der Magnetisierung bei $B_{\text{SF}} = 2,796(23)$ T, hierbei handelt es sich um ein Spin-Flop Übergang. Dieser erscheint im Gegensatz zu Linarit nicht temperaturabhängig [25]. Bei etwa 8 bis 12 T sieht man eine Änderung der Steigung. Eine Sättigung der Magnetisierung ist bei 14 T noch nicht festzustellen. In der isothermen Suszeptibilität erkennt man bei diesen höheren Feldern ein Maximum, welches sich wahrscheinlich aus der Überlagerung von Phasenübergängen aus unterschiedlichen Kristallorientierungen ergibt. Bei einer Temperatur von 10 K sind diese beiden Merkmale bereits verschwunden. Wir erkennen lediglich eine leichte Krümmung der Ableitung bei Feldern unter 1 T, welche ebenfalls in den MPMS-Messungen sichtbar waren und wahrscheinlich von einer Verunreinigung stammen.

Nun wurden anhand der isothermen Suszeptibilität und der Fischers spezifischen Wärme markante Punkte bestimmt, welche möglicherweise die Positionen der einzelnen Phasenübergänge widerspiegeln. Auf eine Angabe der Fehler wurde verzichtet,

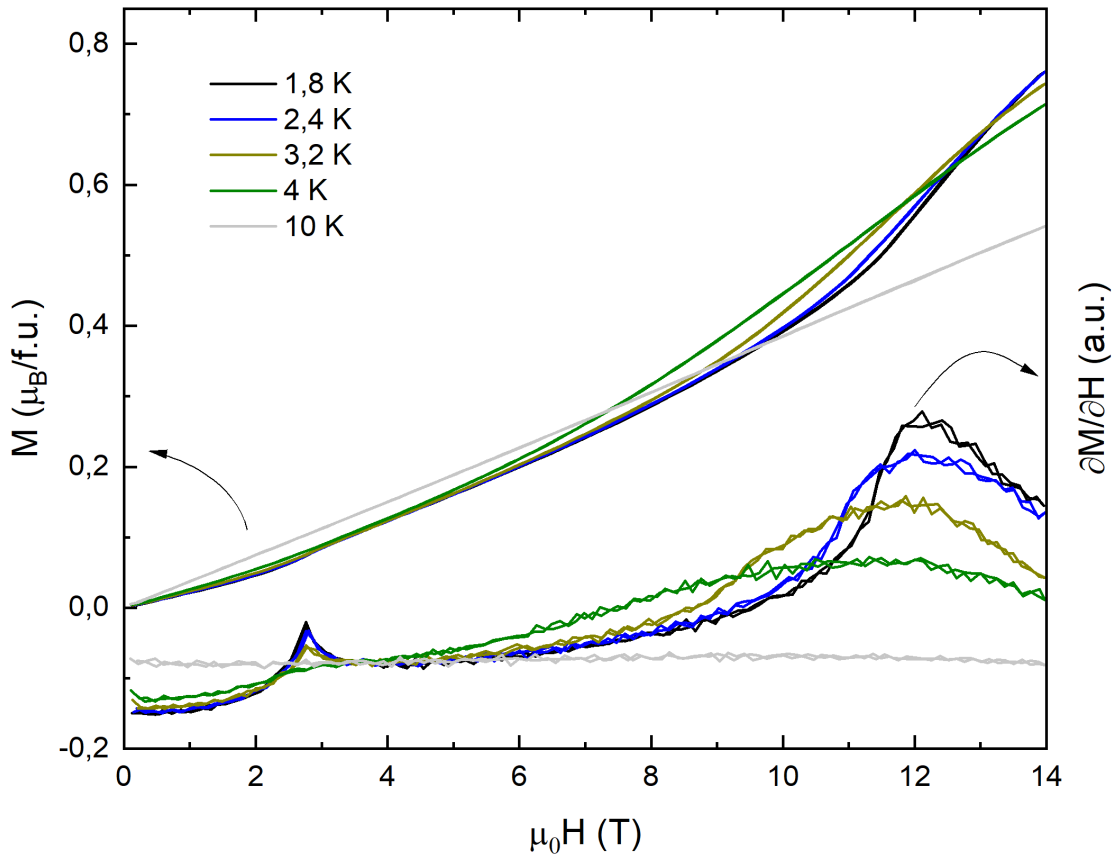


Abbildung 18: *Feldabhängigkeit der Magnetisierung und dessen isotherme Suszeptibilität von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ bei ausgewählten Temperaturen.*

da dieser nicht sinnvoll bestimmt werden kann. Die jeweiligen abgelesenen Punkte sind in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt.

Nun wurden alle markanten Punkte in ein Phasendiagramm aufgetragen. Hierbei sind als eindeutiger empfundene bestimmbare Punkte größer aufgetragen. Dies ist zu sehen in Abbildung 21. Hieraus lässt sich über einen möglichen Verlauf der Phasengrenzen spekulieren. Eine exakte Bestimmung ist allerdings nicht möglich. Hierfür wäre mindestens eine weitere, mit kleineren Fehlern behaftete, Messung der isothermen Magnetisierung von Nöten. Idealerweise sollte auch ein Einkristall vermessen werden, da die Suszeptibilität von Linarit ausgerichtet $H||b$ in der Phase IV, siehe Abbildung 9, ferromagnetisches bzw. antiferromagnetisches Verhalten bei niedrigen bzw. hohen Magnetfeldern zeigt [25]. Dies führt zu positiven oder negativen Amplituden in deren Ableitung, welche sich bei uns mit den Phasenübergängen aus den anderen Kristallorientierungen überlagern [25]. Eine mögliche Interpretation der Phasenverläufe ist ebenfalls in Abbildung 21. Diese Interpretation zeigt einen ähnlichen Verlauf wie Linarit (vgl. Abbildung 9). Zu beachten ist allerdings, dass der mittlere eingezeichnete Phasenübergang bei höheren Magnetfeldern (etwa 12 T) nur in den $M(B)$ Daten entdeckt wurde.

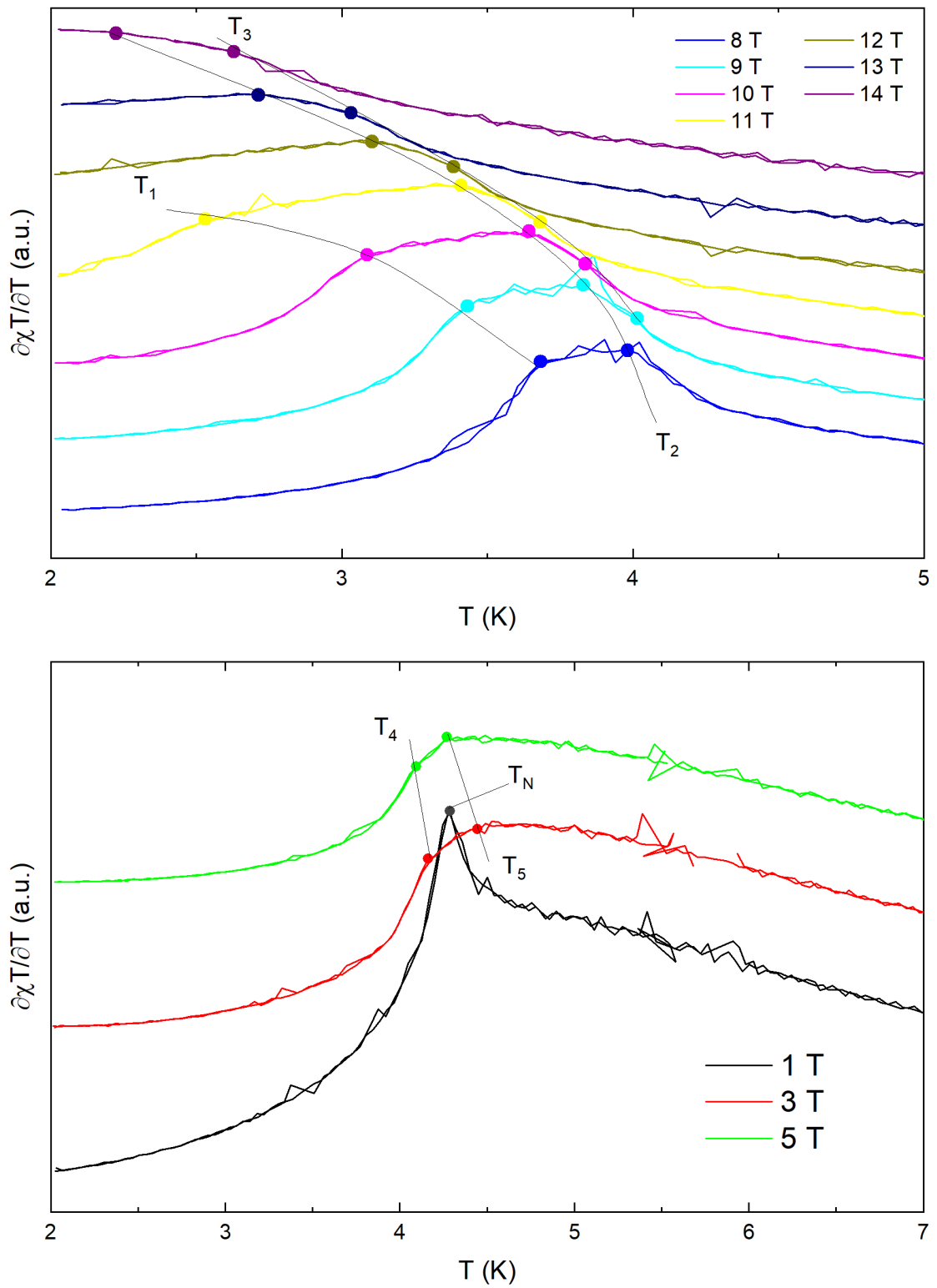


Abbildung 19: Bestimmung möglicher Phasenübergänge anhand der Fischers spezifischen Wärme von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$. Die Punkte beschreiben als möglich erachtete Übergänge. Die Kurven sind entlang der y-Achse geschildet.

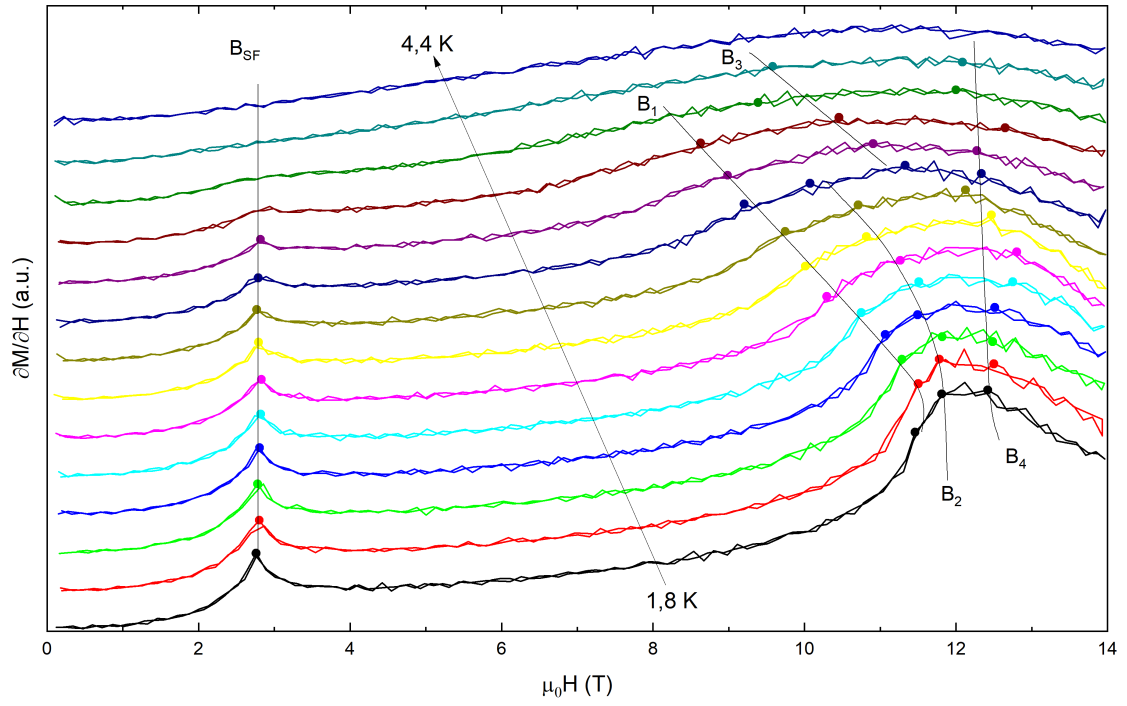


Abbildung 20: Bestimmung möglicher Phasenübergänge anhand der isothermen Suszeptibilität von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$. Die Punkte beschreiben als möglich erachtete Übergänge. Die Kurven sind entlang der y-Achse geschifft.

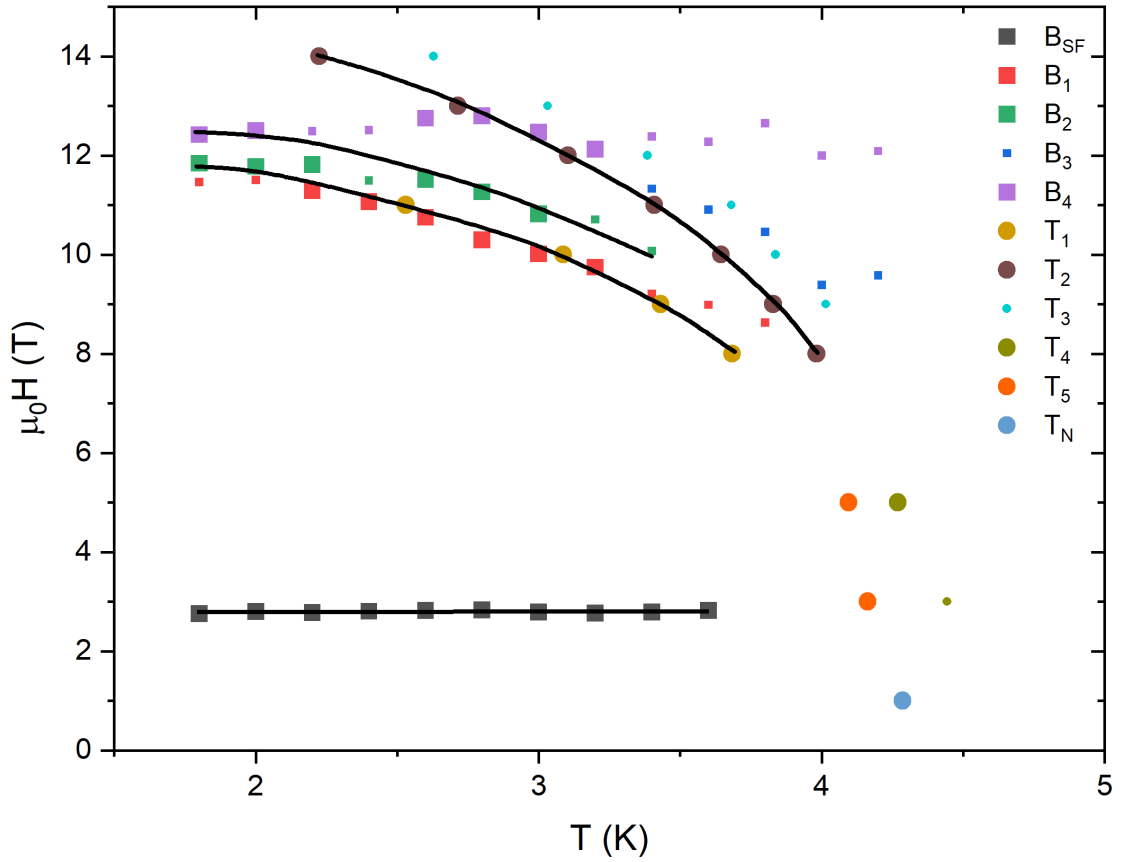


Abbildung 21: Aus den Magnetisierungsmessungen konstruiertes magnetisches Phasendiagramm von $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$. Die eingezeichneten Linien stellen einen möglichen Verlauf der Phasengrenzen dar.

4.2 $\text{Cr(II)Li}_2(2,6\text{-diisopropylphenylamide})_4(\text{THF})_2$

Bei dieser Verbindung handelt es sich um einen mononuklearen metallorganischen Cr(II)-Komplex, welcher auf seine magnetischen Eigenschaften als Einzelmolekülmagnet untersucht wird. Solche Eigenschaften an einem mononuklearen Übergangsmetallkomplex sind erst seit wenigen Jahren bekannt [31]. Die vorliegende Probe stammt aus einer Kollaboration [2] und wurde in der Arbeitsgruppe von Maheswaran Shanmugam von Amaleswari Rasamsetty am Indian Institute of Technology Bombay synthetisiert. Es sind kleine Kristalle, welche direkt vor dem Messen unter Luftausschluss zerkleinert wurden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um Einzelmolekülmagneten (single molecule magnet (SMM)) mit einer molaren Masse von $MW = 915,18 \text{ g mol}^{-1}$. Hierbei besitzt nur das Zentralatom Cr(II) ein signifikantes magnetisches Moment. Der strukturelle Aufbau ist in Abbildung 22 zu sehen.

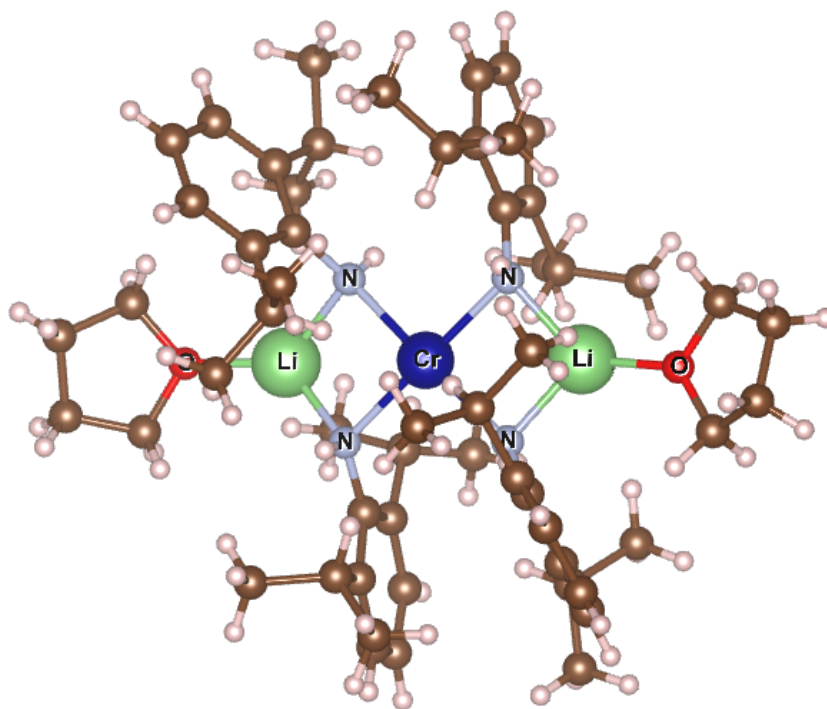


Abbildung 22: Struktur von $\text{Cr(II)Li}_2(2,6\text{-diisopropylphenylamide})_4(\text{THF})_2$. Bei den nicht beschrifteten Atomen handelt es sich um Kohlenstoff (braun) und Wasserstoff (rosa). Verändert von [2] und visualisiert mit VESTA [20].

4.2.1 Messergebnisse

Die nachfolgenden Messungen wurden an einer Probe der Masse $m = 7,40(14) \text{ mg}$ durchgeführt, welche direkt nach dem Einbau in das MPMS heruntergekühlt und während des Messvorganges nie über 200 K erwärmt wurde.

Zunächst wurde die statische Suszeptibilität von 1,80 bis 200,00 K gemessen [23]. Hier wurde mit Formel (7) der Diamagnetismus abgezogen. Nun wurde noch ein

diamagnetischer Beitrag von $-5,112 \cdot 10^{-7}$ erg G $^{-2}$ von den Rohdaten abgezogen, welcher von dem Probenhalter mit Kapsel stammen könnte. Dieser Wert wurde aus der Steigung des χT vs. T Plots bei höheren Temperaturen bestimmt.

Nachfolgend wurde die Magnetisierung M bei Magnetfeldern $\mu_0 H$ von 0 bis 7 T gemessen [24]. Hier wurde ebenfalls der Diamagnetismus und der bestimmte diamagnetische Beitrag als feldabhängig angenommen und korrigiert.

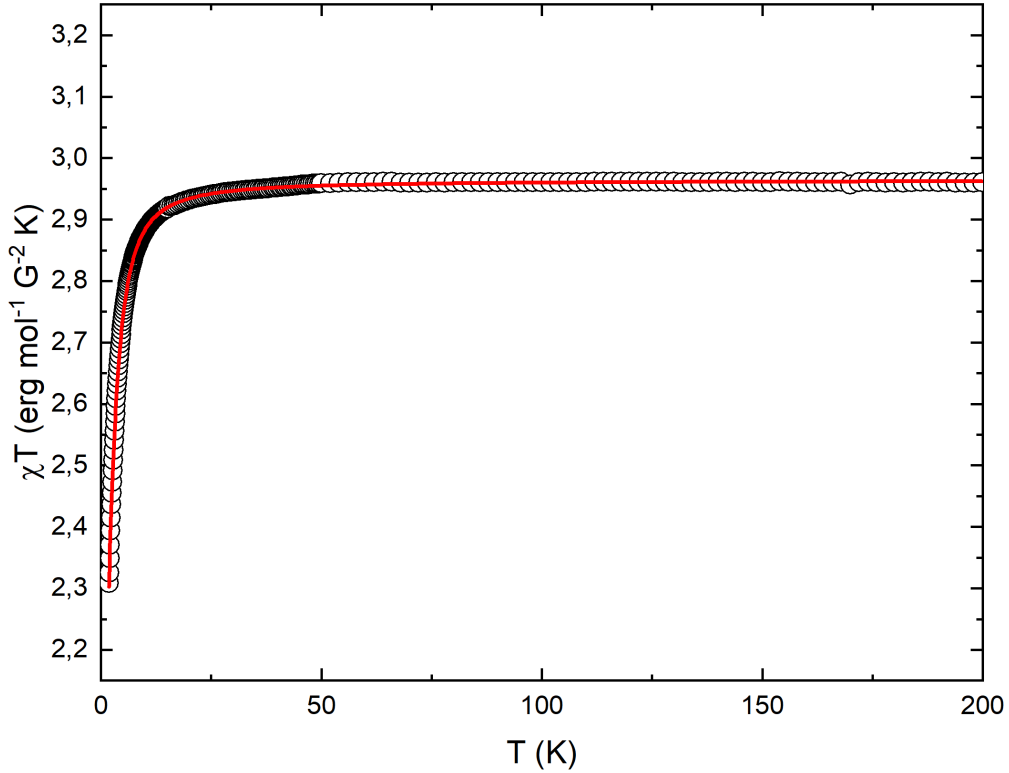


Abbildung 23: Temperaturabhängigkeit des Produktes aus Suszeptibilität und Temperatur von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(\text{THF})_2$, bei einem Magnetfeld von 0,1 T. Die rote Linie zeigt einen Fit mit PHI [8].

Aus unserem Plot des Produktes aus Suszeptibilität und Temperatur Abbildung 23, können wir $\chi T = 2,96(6)$ erg mol $^{-1}$ G $^{-2}$ K bzw. $g = 1,987(18)$ bestimmen. Der Fehler ist hauptsächlich durch den Massenfehler bestimmt. Dieser g-Faktor stimmt gut mit dem in Cr(II)-Salzen gefundenen $g = 1,97$ überein [6]. Bei niedrigen Temperaturen ist ein deutlicher Abfall des χT -Wertes zu erkennen, welcher auf die Anisotropie des Kristallfeldes zurückzuführen sein könnte.

Aus den isothermen Magnetisierungsmessungen (Abbildung 24) erkennt man, dass die Probe bei einem angelegten Magnetfeld von 7 T bei keiner Temperatur die Sättigungsmagnetisierung M_s ganz erreicht hat, obwohl dies nach Formel (10) zu erwarten wäre. Der Grund hierfür wird in der Anisotropie des Kristallfeldes vermutet. Bei 7 T erhält man $M = 3,77(7)$ $\mu_B/\text{f.u.}$, $M = 3,69(7)$ $\mu_B/\text{f.u.}$ und $M = 3,46(7)$ $\mu_B/\text{f.u.}$ für die Magnetisierung bei 1,8 K, 3,0 K und 5,0 K.

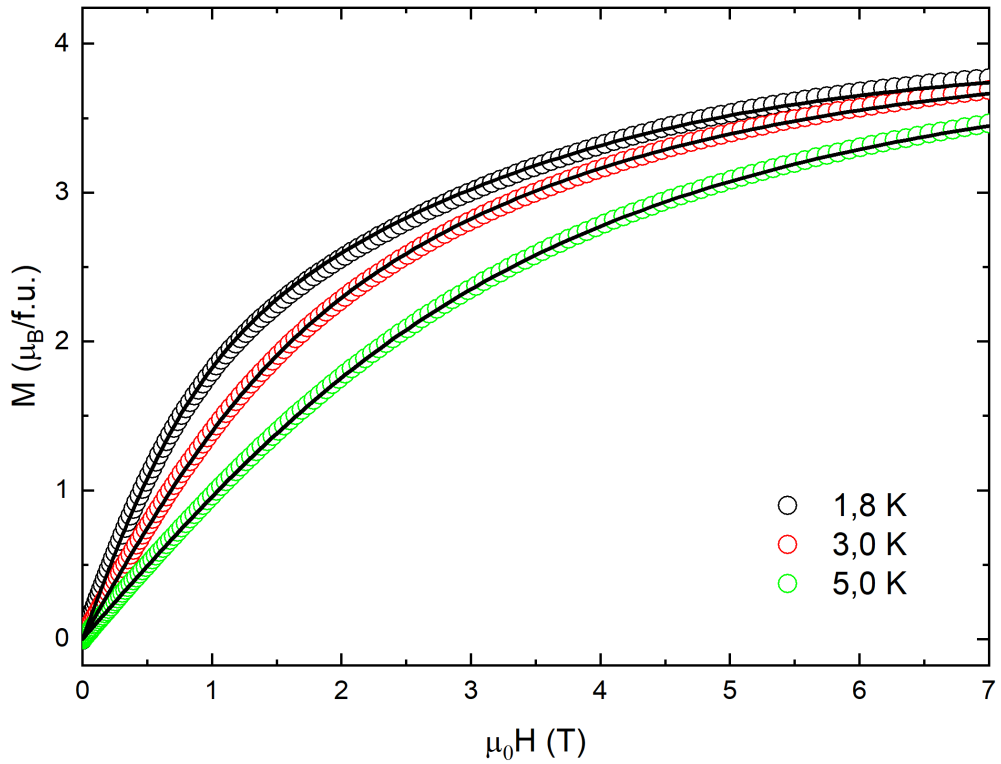


Abbildung 24: Die Magnetisierung von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(\text{THF})_2$ in Abhängigkeit des magnetischen Feldes bei unterschiedlichen Temperaturen. Die schwarzen Linien zeigen einen Fit mit PHI [8].

Des weiteren wurde Abbildung 23 und die dazugehörigen $M(B)$ Daten, Abbildung 24, gleichzeitig mit dem Programm PHI und der Gleichung (19) gefittet [8]. Eine gute Beschreibung der Messdaten war mit den Parametern $g_x = 2,0642(3)$, $g_y = 1,98000(6)$, $g_z = 1,9159(3)$, $D = -1,7282(16) \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0,019(6) \text{ cm}^{-1}$ möglich. Allerdings zeigt der Fit starke Korrelationen zwischen g_x und g_z , g_x und D und zwischen D und E . Dementsprechend sind die erhaltenen Werte eher mit Vorsicht zu betrachten. Bei einer Mittelung aller g -Faktoren kommt man auf einen Wert von 1,987, was gut mit dem abgelesenen Wert aus dem χT vs. T Plot übereinstimmt. Dieser Fit musste mit der Gleichung (19) vorgenommen werden, da eine paramagnetische Beschreibung mit Gleichung (10) aufgrund des starken Kristallfeldes unzureichend ist.

Nachfolgend wurde die dynamische Suzeptibilität bei statischen Magnetfeldern von 0 bis 6000 Oe, mit einem sich ändernden Magnetfeld der Amplitude 2 Oe, bei 1,8 K von 10 bis 1000 Hz gemessen, wobei 1000 Hz die maximal mögliche Frequenz der Maschine darstellt. Aus selbst durchgeführten vorausgegangenen Messungen war bereits bekannt, dass die inverse Relaxationszeit τ^{-1} groß im Vergleich zur maximal möglichen Frequenz ist. Daher wurde diese Messung durchgeführt um nach Formel (25) ein Magnetfeld zu finden, welches sowohl den quantenmechanischen Tunnelprozess als auch den direkten Prozess unterdrückt, um τ zu maximieren. Es zeigt sich,

wie in Abbildung 25 zu sehen ist, dass dies bei 1500 Oe der Fall ist, da hier χ'' bei hohen Frequenzen am größten ist. Bei dieser Messung wurde der Untergrund eines leeren Bronzehalters mit Kapsel abgezogen.

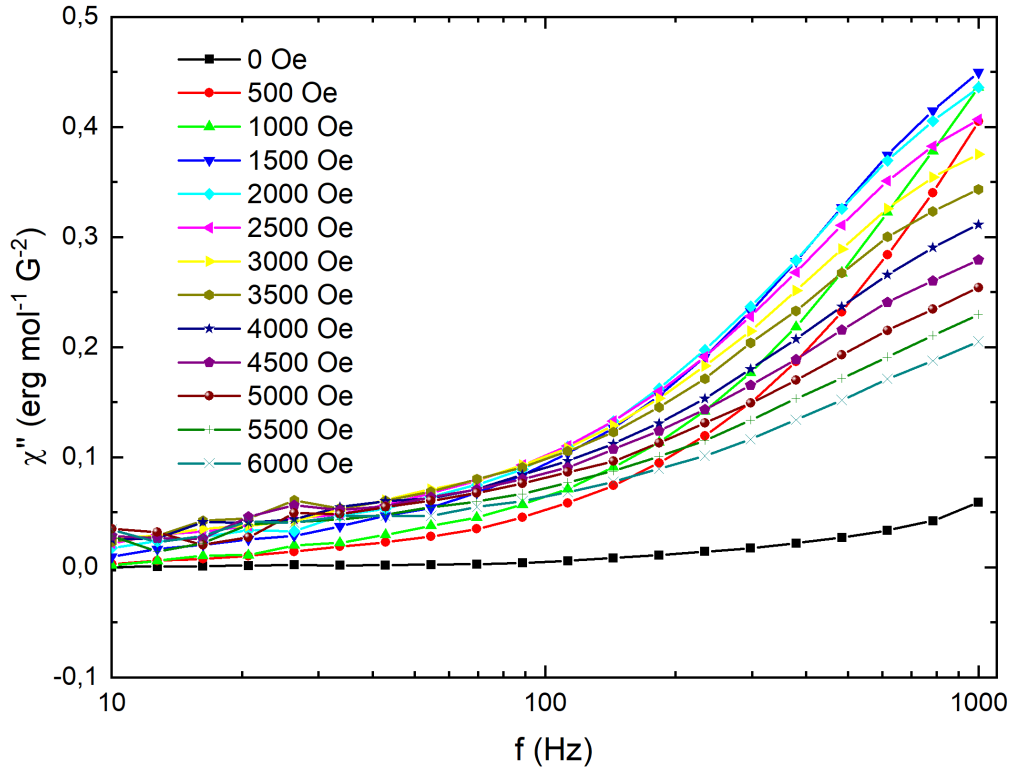


Abbildung 25: *Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(\text{THF})_2$ in Abhängigkeit der Frequenz bei unterschiedlichen statischen Magnetfeldern bei einer Temperatur von 1,8 K und einer dynamischen Amplitude von 2 Oe.*

Nun wurde die dynamische Suszeptibilität bei Temperaturen von 1,8 bis 8,0 K, einem statischen Magnetfeld von 1500 Oe mit einer dynamischen Amplitude von 2 Oe, von 10 bis 1000 Hz gemessen. Anschließend wurde der gemessene Untergrund eines leeren Bronzehalters mit Kapsel abgezogen. Die χ' -Daten in Abbildung 26 wurden unter Annahme von nur einer Relaxationszeit mit der Gleichung (30) für $\alpha = 0$ (Debye-Modell) modifiziert und einem Untergrund der Form

$$b \ln(f) \quad (35)$$

gefitet. Hierbei stellt b eine Konstante dar und f die Frequenz.

Für die χ'' -Daten in Abbildung 27 wurde der Fit ebenfalls für $\alpha = 0$ mit der Gleichung (31) unter Annahme eines statischen Untergrunds gefittet. Zu beachten ist, dass das Maximum nicht sichtbar ist und die aus dem Fit erhaltenen Werte von den realen Parametern signifikant abweichen können.

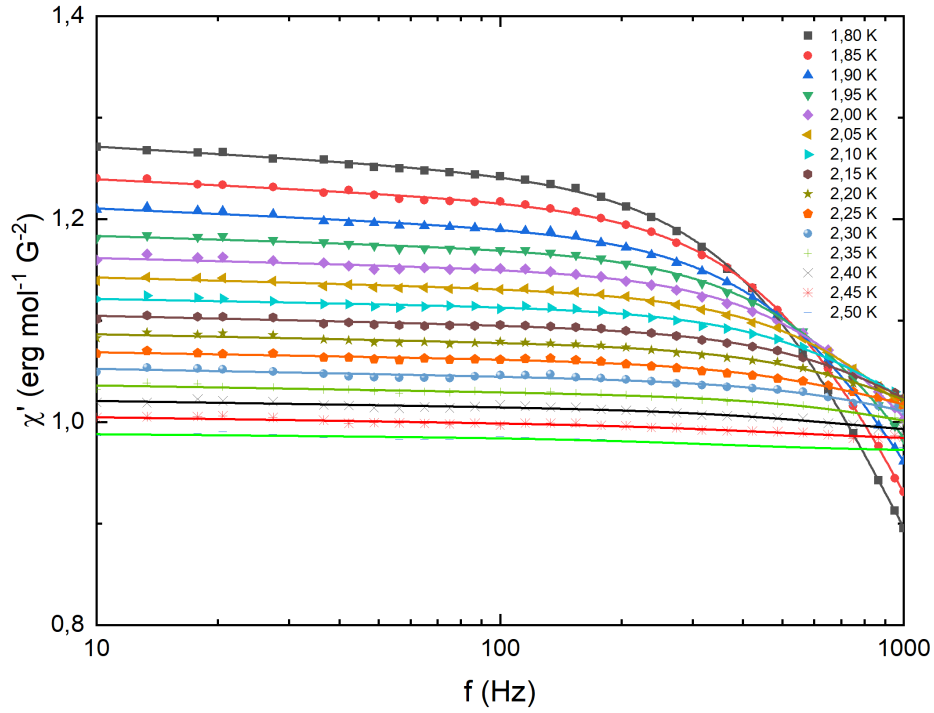


Abbildung 26: Realteil der dynamischen Suszeptibilität von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(\text{THF})_2$ in Abhängigkeit der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen, einer dynamischen Amplitude von 2 Oe und 1500 Oe statisch. Die Linien zeigen eine Simulation mit dem Debye-Modell mit zusätzlichem Term für den Untergrund.

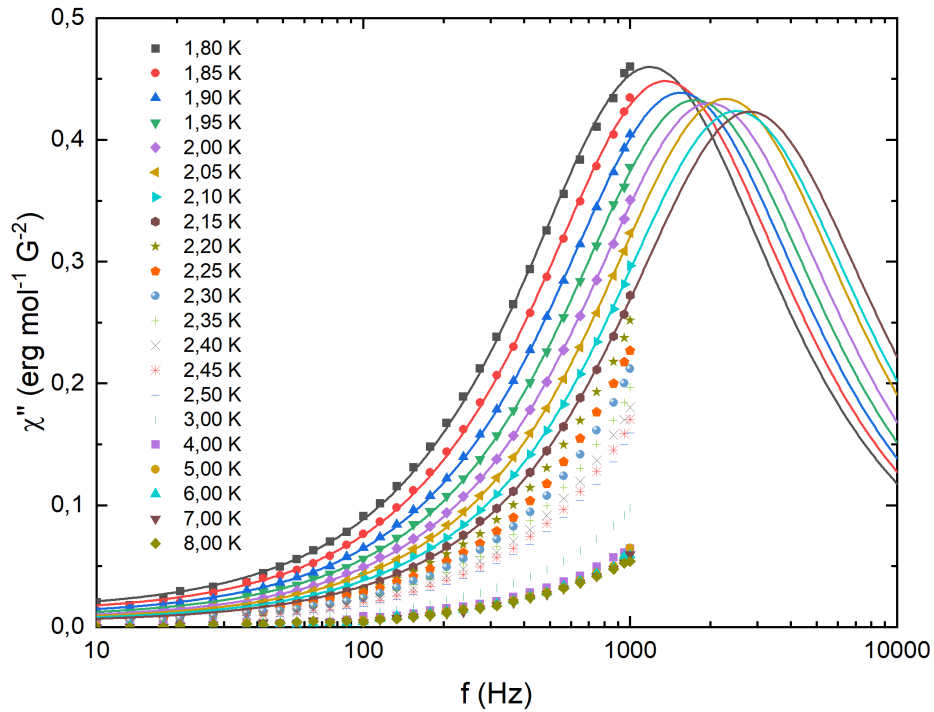


Abbildung 27: Imaginärteil der dynamischen Suszeptibilität von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(\text{THF})_2$ in Abhängigkeit der Frequenz bei unterschiedlichen Temperaturen, einer dynamischen Amplitude von 2 Oe und 1500 Oe statisch. Die Linien zeigen eine Simulation mit dem Debye-Modell mit zusätzlichem Term für den Untergrund.

Die aus dem χ'' -Fit erhaltenen Werte von τ wurden nun logarithmisch gegen die jeweilige inverse Temperatur aufgetragen, wie in Abbildung 28 zu sehen ist. Um einen Fehler abschätzen zu können wurden zusätzlich die χ'' -Daten auch noch mit dem verallgemeinerten Debye-Modell $\alpha \neq 0$ mit statischem Untergrund gefittet und aufgetragen. Die Werte aus dem χ' -Fit wurden nicht verwendet, da diese sich als fehlerbehafteter herausstellten. Hiervon kann man sich mit Formel (32) überzeugen.

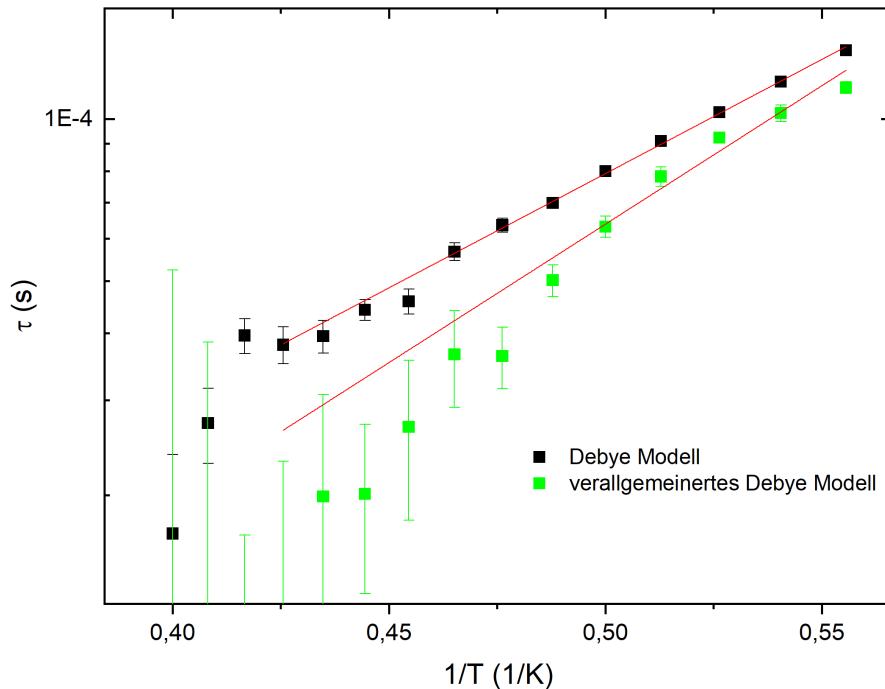


Abbildung 28: *Relaxationszeit von $\text{Cr(II)Li}_2(\text{Lithium } (2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{amide})_4(\text{THF})_2$ in Abhängigkeit der inversen Temperatur, bestimmt durch Fits an χ'' , Abbildung 27.*

Die aufgetragenen Punkte bei höheren Temperaturen lassen sich durch Gleichung (23) beschreiben. Da die mittels des Debye-Modells bestimmten Daten hierdurch besser beschrieben werden, wurde der hier erhaltene Wert als Abschätzung verwendet. Als Fehler wurde die Differenz zum verallgemeinerten Debye-Modell angenommen. Man erhält somit $\tau_0 = 6(4) \cdot 10^{-7} \text{ s}$ und $U_{eff} = 8,4(18) \cdot 10^{-4} \text{ eV}$. Für $S = 2$ kommt man durch Gleichung (24) auf $D = -2,2(5) \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ bzw. $-1,7(4) \text{ cm}^{-1}$. Dies stimmt gut mit dem ermittelten Wert aus dem Fit der Magnetisierungsdaten überein. Man beachte allerdings, dass es sich hierbei nur um eine Abschätzung handelt und die tatsächlichen Werte abweichen können.

Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch, dass eine weitere Messung der dynamischen Suszeptibilität am PPMS mit einer AC-Option bis 1000 Hz durchgeführt wurde. Hierbei befand sich die Probe allerdings für signifikant längere Zeit bei hohen Temperaturen. Die anschließend erhaltenen und näherungsweise untergrundkorrigierten Messdaten zeigten teils sehr starke statistische Schwankungen, weshalb sie nicht in

diese Arbeit aufgenommen wurden. Ein händisches Ablesen der χ'' -Maxima und anschließende Auswertung ergab allerdings eine Übereinstimmung mit den oben bestimmten Werten für τ_0 und U_{eff} in deren abgeschätzten Fehlern.

Zu bemerken ist auch, dass es vor der eigentlichen Messung zu einem Zerfall der Probe gekommen sein muss. Es wurde aus vorherigen Messungen festgestellt, dass die Probe bei Temperaturen über 200 K in dem groben Vakuum der Maschine zerfällt. Um diesen und deren Auswirkungen einschätzen zu können, wurde das magnetische Moment nach Beendigung aller relevanten Messungen über die Zeit hinweg bei Raumtemperatur und einem konstanten Magnetfeld von $\mu_0 H = 0,1$ T gemessen. Diese Messung ist in Abbildung 29 zu sehen. Wir erkennen, dass, falls χT proportional zur zerfallenen Stoffmenge ist, der Zerfall anfangs eher langsam abläuft und sich erst anschließend beschleunigt. Es kann allerdings ebenso gut sein, dass der Abfall von χT durch sekundäre chemische Reaktionen verursacht wird, da sich der χT -Wert nicht so signifikant ändern würde, falls nach dem Zerfall die Cr(II) noch frei vorliegen würden. Der Einbau- und Abkühlprozess auf unter 200 K dauert beim MPMS in etwa 10 Minuten. Eine erneute Messung der dynamischen Suszeptibilität der nun zerfallenen Probe zeigte lediglich, dass die χ'' -Werte auf ca. 1/2 bis 1/3 der ursprünglichen Intensität gefallen sind. Nach diesen Messungen hat sich die Farbe und Konsistenz der Probe von einem hellgrünen Pulver zu einer dunkelgrünen bis fast schwarzen, zähflüssigen Masse verändert.

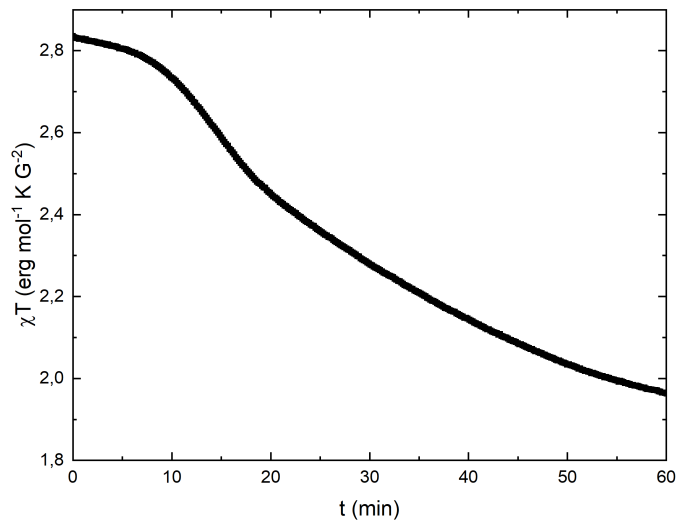


Abbildung 29: Zeitabhängigkeit des Produktes aus Suszeptibilität und Temperatur von $Cr(II)Li_2(\text{Lithium (2,6-diisopropylphenyl) amide})_4(THF)_2$ bei einem Magnetfeld von 0,1 T und einer Temperatur von 300 K.

Womöglich ist die THF-Li-Bindung nicht stabil genug und das THF verlässt die Probe aufgrund des Vakuums [16]. THF wird häufig als Lösungsmittel verwendet und besitzt einen Siedepunkt von nur 65°C bei Atmosphärendruck [1]. Anschließend passieren womöglich weitere unbekannte Reaktionen.

5 Zusammenfassung

Zunächst wurde die Verbindung $\text{PbCuSeO}_4(\text{OH})_2$ untersucht, welche eine quasi-1D Spin- $\frac{1}{2}$ -Kette darstellt. Hierbei wird anhand der $M(T)$ Messungen bei höheren Temperaturen und der $M(B)$ Messungen bei niedrigen Feldern spekuliert, dass bei dieser Probe möglicherweise eine leichte Verunreinigung mit einem ferromagnetischen Stoff vorliegt. Bei einem Magnetfeld von 1 T konnte eine antiferromagnetische Ordnungstemperatur von $T_N = 4,28(4)$ K festgestellt werden. Des Weiteren konnte bei niedrigen Temperaturen ein Spin-Flop bei einem Magnetfeld von $B_{\text{SF}} = 2,796(23)$ T beobachtet werden. Hierbei war keine temperaturabhängige Verschiebung erkennbar. Für dieses System wurde eine Weiss-Temperatur von $\Theta = -0,1(24)$ K im Temperaturbereich von 100 bis 300 K bestimmt. Dies könnte auf ein nicht stark frustriertes System hinweisen. Eine unzureichende Bestimmung der Weiss-Temperatur bei zu niedrigen Temperaturen ist auch denkbar. Für die Kupferionen wurde ein g-Faktor von $g = 2,22(3)$ bestimmt, welcher gut mit den Erwartungen übereinstimmt. Darüber hinaus wurden noch markante Punkte aus den Ableitungen der $M(T)$ und $M(B)$ Messungen bestimmt und ein phänomenologisches Phasendiagramm erstellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls die magnetischen Eigenschaften des Einzelmolekülmagnetn $\text{Cr(II)Li}_2(2,6\text{-diisopropylphenylamide})_4(\text{THF})_2$ untersucht. Bei Raumtemperatur zeigte sich ein signifikanter Zerfall des Moleküls beim Messvorgang. Aus einer wahrscheinlich noch nicht sehr zerfallenen Probe konnte ein g-Faktor von $g = 1,987(18)$ für das Chromion bestimmt werden. Dieser Wert stimmt gut mit der Erwartung überein. Aus den $M(B)$ und $M(T)$ Daten konnten die Anisotropiekonstanten $D = -1,7282(16) \text{ cm}^{-1}$ und $E = 0,019(6) \text{ cm}^{-1}$ für die Kristallfeldparameter bestimmt werden. Zudem wurde noch die dynamische Suszeptibilität bei Temperaturen von 1,8 bis 8,0 K bei Frequenzen von 10 bis 1000 Hz gemessen. Hierbei lag das Maximum von χ'' für alle Temperaturen bei höheren Frequenzen außerhalb des messbaren Frequenzbereiches. Anhand zweier unterschiedlicher Fits wurde versucht die tatsächliche Relaxationszeit bei den jeweils vorherrschenden Bedingungen zu bestimmen. Mit diesen Schätzungen und unter Annahme der Dominanz der thermischen Relaxation wurden die Parameter $\tau_0 = 6(4) \cdot 10^{-7} \text{ s}$ und $U_{\text{eff}} = 8,4(18) \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ bestimmt, was zu $D = -1,7(4) \text{ cm}^{-1}$ führt. Dieser Wert stimmt gut mit dem zuvor bestimmten Wert überein.

Literatur

- [1] Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV). *Tetrahydrofuran*. URL: <https://gestis.dguv.de/data?name=025400> (besucht am 18.07.2022).
- [2] Rasamsetty Amaleswari. *Private Mitteilung*. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, Powai, Mumbai-400076, Maharashtra, India.
- [3] Gordon A. Bain und John F. Berry. "Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants". In: *Journal of Chemical Education* 85.4 (2008), S. 532. DOI: 10.1021/ed085p532. eprint: <https://doi.org/10.1021/ed085p532>. URL: <https://doi.org/10.1021/ed085p532>.
- [4] Maria Balanda. "AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets". In: *Acta Physica Polonica A* 124 (Dez. 2013), S. 964–976. DOI: 10.12693/APhysPolA.124.964.
- [5] Matthias Bartelmann u. a. *Theoretische Physik -*. Wiesbaden: Springer Berlin Heidelberg, 2014. ISBN: 978-3-642-54617-4.
- [6] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter -*. New York: Oxford University Press, 2001. ISBN: 978-0-198-50592-1.
- [7] Richard L. Carlin. *Magnetochemistry -*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1986. ISBN: 978-3-642-70735-3.
- [8] Nicholas F. Chilton u. a. "PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes". In: *Journal of Computational Chemistry* 34.13 (2013), S. 1164–1175. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.23234>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.23234>.
- [9] J. M. D. Coey und Stuart S.P. Parkin. *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials -*. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer International Publishing, 2021. ISBN: 978-3-030-63208-3.
- [10] Eugene V. Colla. *AC measurement of Magnetic Susceptibility. Part 2*. 2013. URL: https://courses.physics.illinois.edu/phys401/fa2013/lectures/AC%20Measurement%20of%20Magnetic%20Susceptibility_part2.pdf (besucht am 05.04.2022).
- [11] Quantum Design. *MPMS3 Application Note 1500-023, Background subtraction using the MPMS3*. URL: <https://www.qd-latam.com/site/downloads/1500-023.pdf> (besucht am 07.07.2022).
- [12] Dante Gatteschi, Roberta Sessoli und Jacques Villain. *Molecular Nanomagnets -*. New York, London: OUP Oxford, 2006. ISBN: 978-0-19-856753-0.

- [13] Arnold F. Holleman, Egon Wiberg und Nils Wiberg. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* -. 102. Aufl. Berlin: De Gruyter, 2007. ISBN: 978-3-11-017770-1.
- [14] Siegfried Hunklinger. *Festkoerperphysik* -. 4. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2014. ISBN: 978-3-486-98968-7.
- [15] Daniel I. Khomskii. “Foreword and general introduction”. In: *Basic Aspects of the Quantum Theory of Solids: Order and Elementary Excitations*. Cambridge University Press, 2010. DOI: 10.1017/CB09780511780271.001.
- [16] Rüdiger Klingeler. *Private Mitteilung*. Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.
- [17] Nicolas Laflorencie und Frédéric Mila. “Theory of the Field-Induced BEC in the Frustrated Spin- $\frac{1}{2}$ Dimer Compound BaCuSi₂O₆”. In: *Phys. Rev. Lett.* 102 (6 Feb. 2009), S. 060602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.060602. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.060602>.
- [18] L. Lundgren, P. Svedlindh und O. Beckman. “Measurement of complex susceptibility on a metallic spin glass with broad relaxation spectrum”. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 25.1 (1981), S. 33–38. ISSN: 0304-8853. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(81\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(81)90144-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488538190144X>.
- [19] M. M. Markina. *Private Mitteilung*. Lomonosov Moscow State University, Russia.
- [20] Koichi Momma und Fujio Izumi. “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. In: *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (Dez. 2011), S. 1272–1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970. URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [21] Sam Mugiraneza und Alannah Hallas. “Tutorial: a beginner’s guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law”. In: *Communications Physics* 5 (Apr. 2022), S. 95. DOI: 10.1038/s42005-022-00853-y.
- [22] Wolfgang Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6*. 7. Aufl. Springer Spektrum Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. ISBN: 978-3-642-25392-8.
- [23] Rahel Ohlendorf. *Private Mitteilung*. Kirchhoff-Institut für Physik, Universität Heidelberg.
- [24] A P Ramirez. “Strongly Geometrically Frustrated Magnets”. In: *Annual Review of Materials Science* 24.1 (1994), S. 453–480. DOI: 10.1146/annurev.ms.24.080194.002321. eprint: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>. URL: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.24.080194.002321>.

- [25] M. Schäpers u. a. “Thermodynamic properties of the anisotropic frustrated spin-chain compound linarite $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ ”. In: *Phys. Rev. B* 88 (18 Nov. 2013), S. 184410. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.184410. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.184410>.
- [26] Joris van Slageren. *Introduction to Molecular Magnetism*. URL: obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/molmag/material/123.pdf (besucht am 03.04.2022).
- [27] Masatsugu Suzuki. *AC magnetic susceptibility*. 2009. URL: bingweb.binghamton.edu/~suzuki/SolidStatePhysics/35_AC_magnetic_susceptibility.pdf (besucht am 04.04.2022).
- [28] Jinkui Tang und Peng Zhang. *Lanthanide Single Molecule Magnets* -. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. ISBN: 978-3-662-46999-6.
- [29] Shalini Tripathi u. a. “Influence of a Counteranion on the Zero-Field Splitting of Tetrahedral Cobalt(II) Thiourea Complexes”. In: *Inorganic Chemistry* 58.14 (2019). PMID: 31246445, S. 9085–9100. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b00632. eprint: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00632>. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00632>.
- [30] A. U. B. Wolter u. a. “Magnetic properties and exchange integrals of the frustrated chain cuprate linarite $\text{PbCuSO}_4(\text{OH})_2$ ”. In: *Phys. Rev. B* 85 (1 Jan. 2012), S. 014407. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.014407. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.014407>.
- [31] Joseph M. Zadrozny, Joshua Telser und Jeffrey R. Long. “Slow magnetic relaxation in the tetrahedral cobalt(II) complexes”. In: *Polyhedron* 64 (2013). Symposia-in-Print (by invitation), S. 209–217. ISSN: 0277-5387. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2013.04.008>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538713002842>.
- [32] M. E. Zhitomirsky und H. Tsunetsugu. “Magnon pairing in quantum spin nematic”. In: *EPL (Europhysics Letters)* 92.3 (Nov. 2010), S. 37001. DOI: 10.1209/0295-5075/92/37001. URL: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/92/37001>.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, 15.08.2022
Ort, Datum

Dan K...
Unterschrift