

**Fakultät für Physik und Astronomie
Universität Heidelberg**

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt von

Tillmann Stork

geboren in Mannheim (Deutschland)

2024

Messungen der Magnetisierung von Fe_2^{III} -Komplexen und Diradikalsystemen

Die Bachelorarbeit wurde durchgeführt von Tillmann Stork am
Kirchhoff-Institut für Physik
unter der Betreuung von
Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Magnetization measurements for Fe^{III}-complexes and diradical systems

The temperature and magnetic field dependence of a series of Fe-based complexes and radical containing materials has been investigated. An organic diradical dimer (Biindenodiazatetracene) and two dinuclear μ -oxo-bridged Fe(III)-complexes with chlorine or bromine ligands are analysed. To this end, isothermal magnetization up to $B = 7$ T and static magnetic susceptibility in the range $1.8 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ have been measured. All samples are shown to contain significant contamination with magnetic synthesis precursors or byproducts. The static magnetic susceptibility of the diradical dimer is well described by a Bleaney-Bowers model, implying the presence of an antiferromagnetic diradical coupled with $J = 124(5) \text{ K}$. This coupling is weak compared to other known diradical dimers and its magnitude is discussed with respect to the molecular geometry. Similar analysis for the Fe(III)-complexes yields negligible anisotropy ($J \gg D$) for both ligands. The coupling constant for the magnetic centres of the Fe(III)-complexes is $J \sim 300 \text{ K}$. For the mononuclear Fe(II) complexes, rhombic anisotropies with $D \sim 3 \text{ K}$ and $E \sim 1 \text{ K}$ are determined.

Messungen der Magnetisierung von Fe^{III}-Komplexen und Diradikalsystemen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Temperatur- und Feldabhängigkeit mehrerer Fe-basierter Komplexe und radikalischer Stoffe untersucht: ein organisches Diradikaldimer (Biindenodiazatetracene) und zwei μ -oxido-verbrückte Fe₂(III)-Bispidin-Komplexe mit Chlor- oder Brom-Liganden. Messungen der isothermen Magnetisierung bis $B = 7 \text{ T}$ und der statischen magnetischen Suszeptibilität für $1,8 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ wurden für alle Proben durchgeführt. In allen Proben werden wesentliche magnetische Verunreinigungen durch Synthesenvorstufen bzw. -nebenprodukte gefunden. Die statische magnetische Suszeptibilität des Diradikaldimers lässt sich gut mittels des Bleaney-Bowers-Modells beschreiben, was auf ein antiferromagnetisch gekoppeltes Diradikal mit einer Kopplungskonstante von $J = 124(5) \text{ K}$ hindeutet. Die relativ schwache Kopplung im Vergleich zu anderen Diradikaldimeren wird im Hinblick auf die Molekülgeometrie diskutiert. Eine ähnliche Analyse der Fe(III)-Komplexe ergibt nur eine vernachlässigbare Anisotropie ($J \gg D$) für beide Liganden. Die Kopplungskonstanten der magnetischen Zentren sind $J \sim 300 \text{ K}$. Für die mononuklearen Fe(II)-Komplexe werden rhombische Anisotropien mit $D \sim 3 \text{ K}$ und $E \sim 1 \text{ K}$ ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	5
Überblick über die untersuchten Proben	7
Vorstellung der Fe(III)-Bispidin-Komplexe	7
Vorstellung der Radikaldimerprobe: Biindenodiazatetracen	8
Theoretischer Hintergrund	11
Der Spin-Hamiltonian-Ansatz	11
Orbital-Diamagnetismus	12
Theoretische Betrachtung der Proben	13
Eisendimere	13
Radikaldimere	14
Experimentelles Vorgehen	19
Messergebnisse	21
Biindenodiazatetracen-Diradikal	21
Dinukleare Eisen-Bispidin-Komplexe	29
Fe1Cl	29
Fe2Cl	33
Fe3Br	37
Fe4Br	40
Zusammenfassung der Analysen der Eisen-Bispidin-Komplexe	44
Zusammenfassung	49
Anhang	51
Überblick der verwendeten Naturkonstanten	51
Probenmassen	51
Zusätzliche Radikaldimermessungen	52
Ra2tricl	52
Ra3Ant	57

1. Einleitung

In Radikalen liegen ungebundene Elektronen vor [1], weshalb Systeme mit Radikalen eine exzellente Möglichkeit darstellen, die fundamentalen Eigenschaften elektronischer Kopplung und chemischer Bindungen zu untersuchen. Bereits 1907 wurde ein organisches Diradikal untersucht [2], wobei das Interesse an diesen Stoffen bis heute ungebrochen ist [3, 4], auch weil sich organische Radikale als zentrale Kandidaten für vollständig organische Magneten [5, 6, 7], Quantensensoren [5, 8] und viele weitere Anwendungen etabliert haben. Obwohl die Reaktivität radikalischer Systeme lange Zeit ein Problem für deren Untersuchung darstellte [4], sind durch verbesserte Synthesemethoden mittlerweile stabilere, in größeren Mengen synthetisierbare Stoffe möglich geworden [9]. Um das Potential dieser Verbindungen heben zu können, bedarf es einerseits zuverlässiger synthetischer Methoden, andererseits auch einer engen Vertrautheit mit den relevanten Wechselwirkungen, wofür die Messung magnetischen Verhaltens einen exzellenten Ausgangspunkt bieten kann. In dieser Arbeit wird ein Diradikaldimer hinsichtlich seiner Magnetisierungseigenschaften, speziell im Hinblick auf die Bedeutung der intramolekularen Kopplung der Diradikale, untersucht.

Katalysatoren sind als Vermittler diverser biologischer und industrieller Prozesse von kritischer Bedeutung. Non-Häm-Eisenenzyme im Speziellen spielen insbesondere für wichtige biologische Prozesse [10], wie die Reparatur von DNA oder Krebsbehandlung [11], eine Rolle. Dies ist darin begründet, dass die Eisenionen der Verbindungen eine zentrale Rolle in der Katalyse einer breiten Auswahl chemischer Prozesse spielen [11, 12, 13]. Daher ist das Verständnis der involvierten Mechanismen selbst von wesentlichem Interesse, wobei bereits das Studium geeigneter Modellsysteme nützliche Einsicht in jene Mechanismen geben kann. In dieser Arbeit werden μ -oxido-verbrückte dinukleare Fe(III)-Komplexe mit Bispidinliganden untersucht [14], die als solche Modellsysteme fungieren können [14, 10]. Um das Verständnis der Enzyme im Allgemeinen, aber auch der Auswirkungen einzelner mikroskopischer Parameter zu fördern, ist ein detailliertes Verständnis der Verbindungen essentiell. Daher sind insbesondere die im Verhalten der Eisenkomplexe involvierten Parameter, etwa die Kopplungsstärke der Eisenmoleküle und ihre etwaige Anisotropie, von Interesse. Speziell die Auswirkung der Veränderung von Liganden auf diese Parameter ist von Wichtigkeit.

2. Überblick über die untersuchten Proben

In dieser Arbeit wurden fünf Proben auf ihre Magnetisierungseigenschaften untersucht: Vier Proben mit Eisen-Bispidin-Komplexen und ein organisches Radikaldimer, Biindenodiazatetracen. Im Folgenden werden Hintergrund- und Strukturinformationen der Proben präsentiert.

2.1. Vorstellung der Fe(III)-Bispidin-Komplexe

Die untersuchten Eisenkomplexe sind metallorganische Komplexe, synthetisiert in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Comba am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg [14, 10]. Es werden die in Abbildung 1(a) gezeigten *Monomere* im Rahmen der Synthese zu dem in 1(b) gezeigten *Dimer* verarbeitet. Da diese Reaktion nicht zwangsläufig *alle* Monomere in die Dimerstruktur überführt, sind die Proben tatsächlich Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an Monomeren und Dimeren. Die magnetischen Zentren der Proben sind die Fe^{2+} -Ionen der Monomere und die Fe^{3+} -Ionen der Dimere.

Die Proben werden im Folgenden mit den Batchnummern Fe1Cl, Fe3Br, Fe2Cl und Fe4Br bezeichnet. Die Mono- und Dimere der Proben Fe1Cl und Fe2Cl sind zu den in Abbildung 1 gegebenen Strukturen identisch, unterscheiden sich aber in ihrer Synthese. Daher ist für die Monomer- bzw. Dimeranteile beider Proben prinzipiell ein Unterschied möglich. Die mit dem Br-Suffix bezeichneten Proben weisen anstatt der Chlor-Liganden Brom auf, wobei auch wieder zwischen zwei Synthesewegen unterschieden wird [14].

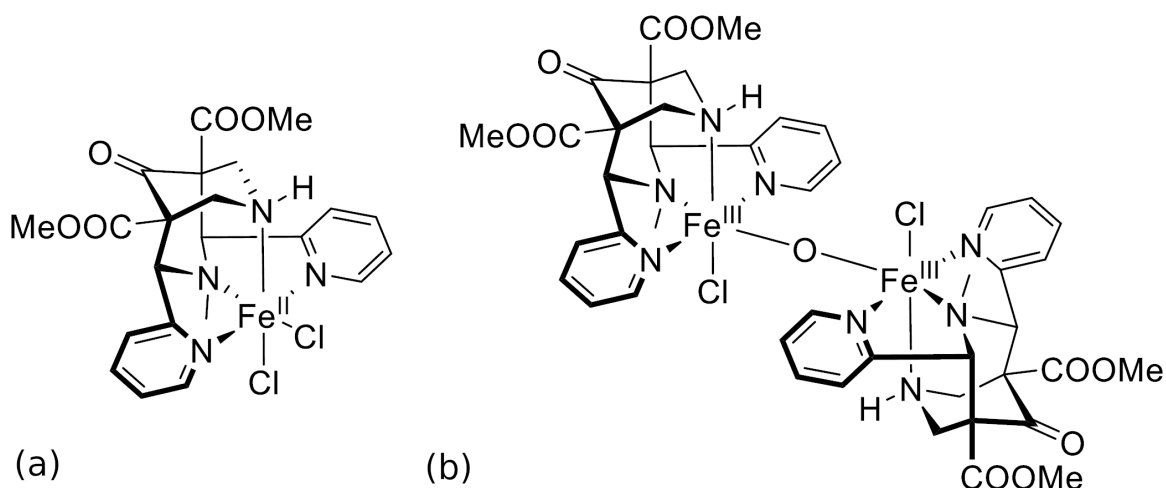


Abbildung 1: (a) Schematische Molekülstruktur der mononuklearen Cl-Komplexvorstufen. (b) Schematische Molekülstruktur der Cl-Eisendimere. Für die Proben Fe3Br und Fe4Br sind die Chlor-Koliganden an den Eisenionen durch Brom ersetzt. Adaptiert aus [10].

Bei den Monomeren ist das zentrale Eisenatom in der Valenzkonfiguration Fe^{2+} [14], es weist al-

so eine Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^6 4s^2$ auf. Damit sind die $3d$ -Orbitale nur teilweise befüllt. Wie aus Abbildung 1(a) zu erkennen ist, ist das Eisenatom mit insgesamt sechs Liganden koordiniert: Es liegt ein oktahedrisches Ligandenfeld vor.

Für freie Ionen wird die Besetzung der Orbitale durch die (empirischen) *Hundschen Regeln* bestimmt [15], deren zentrale Annahme ist, dass die Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen die dominante Wechselwirkung ist, gefolgt von Spin-Bahn-Kopplung, sodass sich die Konfiguration der Wellenfunktion der Elektronen nach den Beiträgen dieser Wechselwirkungen und dem Pauli-Prinzip einstellt. Die starke Anisotropie der $3d$ -Orbitale führt allerdings für $3d$ -Übergangsmetalle wie Eisen dazu, dass die Interaktion mit den Elektronen umgebender Liganden stärker als die Spin-Bahn-Kopplung ausfallen kann, weshalb sich für Eisenionen in Molekülen eine Abweichung von der durch die Hundschen Regeln vorhergesagten Konfiguration ergeben kann. Für die Fe^{2+} -Ionen der Monomere ergibt sich nach den Hundschen Regeln der Zustand $^5D_4$; dieser Zustand wird als *high-spin*-Zustand bezeichnet. Ist allerdings der Einfluss des Kristallfeldes stärker als die Spin-Bahn-Kopplung, so sind die Annahmen der Hundschen Regeln nicht mehr erfüllt. Nun besetzen die Elektronen des Eisenatoms derart die $3d$ -Orbitale, dass der Überlapp der Orbitale mit denen benachbarter Atome weiter verringert wird als im *high-spin*-Fall: So stellt sich z.B. die *low-spin*-Konfiguration ein, mit $S = 0$ und $L = 6$.

Für die Dimere weisen die Eisenatome die Valenz Fe^{3+} auf [14], mit einer Elektronenkonfiguration von $[\text{Ar}]3d^5 4s^2$. Auch hier tritt im oktahedrischen Ligandenfeld eine Aufspaltung in *high*- und *low-spin*-Zustand auf, wobei der *high-spin*-Zustand mit $^6S_{5/2}$ wieder dem Ergebnis der Hundschen Regeln entspricht. Für den *low-spin*-Zustand ist $S = \frac{1}{2}$ mit $L = 6$.

Im Rahmen der Untersuchung der Proben ist die Analyse der Spinkopplung der Eisenionen von zentralem Interesse, auch um mögliche Beiträge zur Kopplungskonstante zu vergleichen. In diesem Zuge muss ermittelt werden, ob eine *high*- oder *low-spin*-Konfiguration für Mono- und Dimere vorliegt. Außerdem ist von Interesse, wie sich die Veränderung der Liganden (Cl/Br) auf die Kopplungskonstante auswirkt.

2.2. Vorstellung der Radikaldimerprobe: Biindenodiazatetracen

Die untersuchte Radikaldimerprobe ist ein organisches Molekül aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Uwe Bunz des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg. Die Diradikalvorstufe, also das Molekül ohne ausgebildete Radikale, ist in Abbildung 2(a) dargestellt.

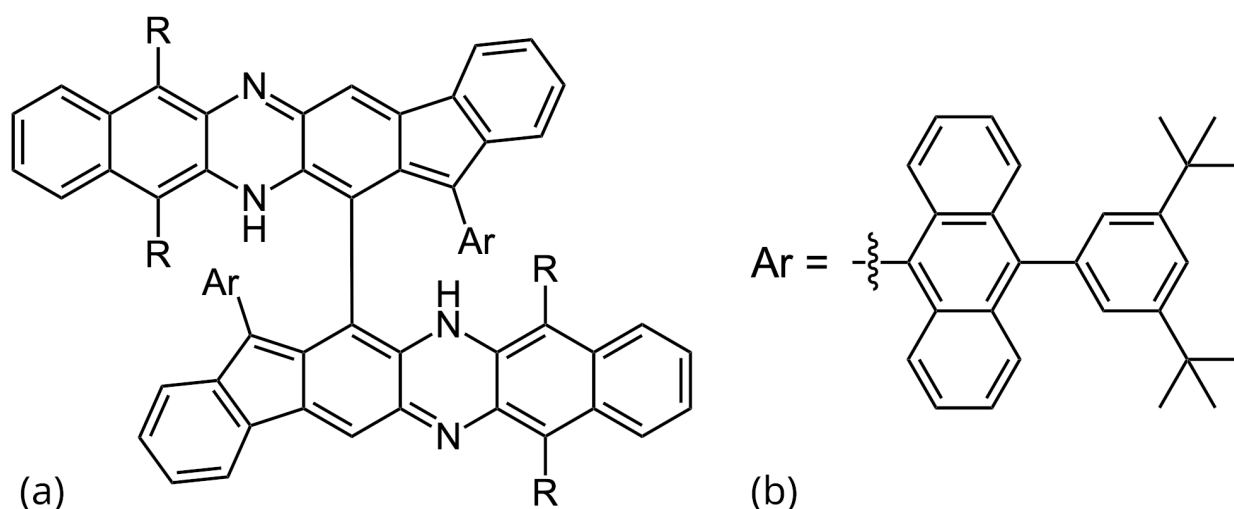


Abbildung 2: (a) Schematische Gesamtstruktur des Diradikaldimers. Die Abkürzung Ar bezeichnet hier einen sogenannten Arylrest, im Fall der hier untersuchten Probe ein Anthrylrest. (b) Schema des Anthrylrestes. Adaptiert von [16].

Die Diradikalvorstufe wurde anschließend mit DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon) oxidiert. Während bei vollständiger Oxidation das in Abbildung 3 rechts dargestellte Diradikal erhalten wird, führt eine nur einseitige Oxidation zum entsprechenden Monoradikal. Da die in Abbildung 3 gezeigte Reaktion nicht zwangsläufig alle Edukte erschöpft, wird für die Probe *Ra1Ant* eine Mischung beider Radikalspezies, Mono- und Diradikale, zusammen mit einem Rückstand der Edukte (s. Abb. 2(a)) angenommen.

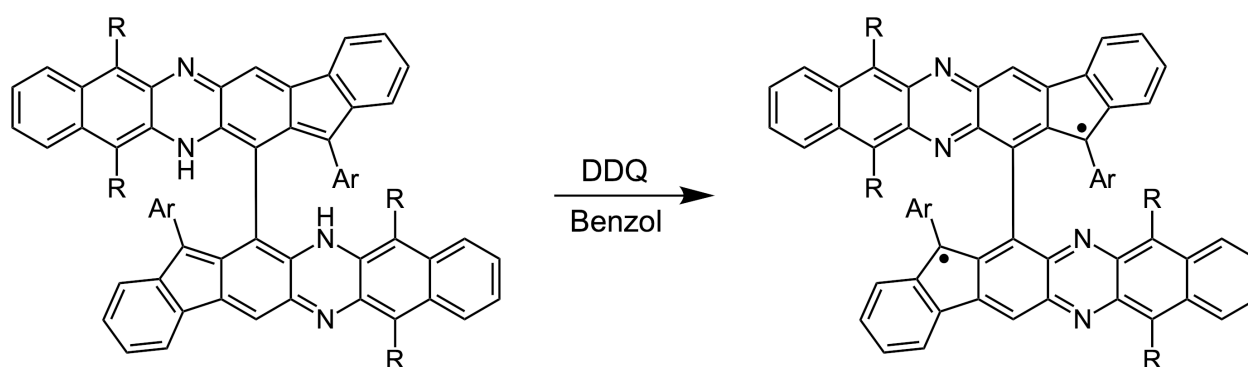


Abbildung 3: Oxidationsreaktion der Diradikalvorstufe zum Diradikal für Probe *Ra1Ant*. Die gefüllten Punkte bei den Arylresten stellen die Radikale dar. DDQ ist die Abkürzung für 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon. Adaptiert von [16].

Abschließend wird die Probe *aufbereitet*, also aus dem Versuchsgemisch abgetrennt. Im Falle der vorliegenden Probe geschah dies durch Filtration und Waschen der Probe mit Lösungsmittel.

Basierend auf der Einkristallstrukturanalyse des Diradikals sind die beiden Monomerhälften um 86° gegeneinander verdreht [16]. Da die beiden Hälften nahezu orthogonal zueinander stehen, wird aufgrund des resultierenden geringen Orbitalüberlapps nur eine schwache Kopplung der ungepaarten Elektronen erwartet. Die tatsächliche Größe dieser Kopplung ist der Parameter zentralen Interesses bei der Untersuchung der Diradikaldimere.

Allerdings ist auch von Relevanz, ob die Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsdaten der Monoradikale sich wie unabhängige Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme verhalten, oder ob eine intermolekulare Kopplung erkennbar wird.

3. Theoretischer Hintergrund

3.1. Der Spin-Hamiltonian-Ansatz

Um die Magnetisierungsmessungen erklären zu können, soll hier ein Überblick der relevanten Beiträge zum Magnetisierungsverhalten mittels des *Spin-Hamiltonian-Ansatzes* gegeben werden. Die folgende Darstellung orientiert sich hauptsächlich an der in [17] gegebenen. Für die Anwendung dieses Ansatzes ist wesentlich, dass der Zustand des gesamten Systemes über die jeweiligen Spinzustände definiert wird. Weiterhin ist eine zentrale Annahme des *Spin-Hamiltonian-Ansatzes*, dass der Bahndrehimpuls der magnetischen Zentren stark oder sogar vollkommen *gequencht* ist. Das bedeutet, dass aufgrund von Coulombinteraktion der Elektronen der magnetischen Zentren mit den Elektronen umgebender Atome der Bahndrehimpuls im zeitlichen Mittel wesentlich vermindert oder sogar vollständig ausgelöscht wird und damit als Störung des resultierenden Systemes betrachtet werden kann [18, 19].

Allgemein setzt sich der Hamiltonian der Proben folgendermaßen zusammen:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{KF}} + \hat{H}_{\text{SK}}. \quad (1)$$

Hierbei werden die einzelnen Beiträge (Zeeman- ($\hat{H}_Z$), Kristallfeld- ($\hat{H}_{\text{KF}}$) und Spinkopplungsbeitrag ($\hat{H}_{\text{SK}}$)) dargestellt. Auf die Form dieser einzelnen Beiträge soll im Folgenden eingegangen werden.

Wird an ein System mit Spin S , mit dem magnetischen Moment $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, ein Magnetfeld $\mathbf{B}$ angelegt, so ergibt sich ein Energiebeitrag gemäß:

$$\hat{H}_Z = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}. \quad (2)$$

Dies ist der sogenannte *Zeeman-Effekt* [17, 15, 20], der zur Aufspaltung der $2S + 1$ zu einem Spin $\hat{\mathbf{S}}$ assoziierten magnetischen Spinzustände führt, wenn ein Magnetfeld $\mathbf{B}$ angelegt wird. $\mathbf{g}$ ist der g -Tensor des Systems.

Es handelt sich bei einem Teil der hier untersuchten Proben um Eisen-Bispidin-Komplexe. Eisen gehört zu den $3d$ -Übergangsmetallen und weist nicht vollständig besetzte $3d$ -Orbitale auf. Die $3d$ -Orbitale werden typischerweise in zwei Klassen aufgeteilt: die *zwischen* den Achsen verlaufenden t_{2g} -Orbitale (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) und die *entlang* der Achsen verlaufenden e_g -Orbitale ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$). Die Tatsache, dass diese für das magnetische Verhalten wesentlichen Orbitale derart stark anisotrop sind, bedeutet auch, dass die Geometrie der Molekülumgebung bzw. die Position der Liganden wesentliche Beiträge zur präferierten Spinausrichtung leisten kann. Um dieses Verhalten nun im Hamiltonian darzustellen, wird die Annahme verwendet, dieser *Kristallfeldbeitrag* sei eine quadratische Form der Vektorspinoperatoren [17], es ist also:

$$\hat{H}_{\text{KF}} = \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} = D_{xx}\hat{S}_x^2 + D_{yy}\hat{S}_y^2 + D_{zz}\hat{S}_z^2. \quad (3)$$

Damit wird der Einfluss des Kristallfeldes nun durch den $\mathbf{D}$ -Tensor vermittelt. Im zweiten Teil der Gleichung (3) wurde der $\mathbf{D}$ -Tensor diagonalisiert, also die Achsen x, y, z entlang der Eigenvektoren des $\mathbf{D}$ -Tensors gewählt. Die Subtraktion einer Konstanten von der Gesamtenergie resultiert in keiner Veränderung des aus dem Hamiltonian abzuleitenden Verhaltens, weshalb sich nach Abziehen von $\frac{1}{2}(D_{xx} + D_{yy})S(S+1) + D \frac{S(S+1)}{3}$ die Form

$$\hat{H}_{\text{KF}} = D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (4)$$

erreichen lässt, mit den *axialen* und *transversalen Anisotropieparametern* D und E :

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2} D_{xx} - \frac{1}{2} D_{yy} ; \quad E = \frac{1}{2} (D_{xx} - D_{yy}). \quad (5)$$

Liegt keine Anisotropie vor ($D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$), so ist $D = E = 0$. Ist $D_{xx} = D_{yy}$, dann ist $E = 0$ mit D beliebig; dies entspricht axialer Anisotropie. Im allgemeinsten Falle dieses Modelles (rhombische Anisotropie) gilt für die Parameter:

$$-\frac{1}{3} \leq \frac{E}{D} \leq \frac{1}{3}. \quad (6)$$

Diese Begrenzung ist durch $\text{Tr} \mathbf{D} = 0$ bedingt. Eine Variation in einem größeren Intervall ist zwar prinzipiell möglich, entspricht aber lediglich dem Vertauschen von Achsen, insofern ist Gleichung (6) also eine geometrische Limitation.

Für die Kopplung zweier Spins wird das Heisenberg-Modell genutzt, welches die übrigen Beiträge der Spins wie zuvor beschrieben belässt und einen Kopplungsterm, vermittelt durch einen Kopplungstensor $\mathbf{J}_{12}$, hinzufügt [17, 21]. Damit ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\hat{H}_{\text{SK}} = \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{J}_{12} \cdot \mathbf{S}_2. \quad (7)$$

Dies entspricht der für die später durchzuführenden Simulationen relevanten Konvention [22].

3.2. Orbital-Diamagnetismus

Wie eingangs beschrieben werden im *Spin-Hamiltonian*-Ansatz für die gesamte Probendynamik nur die Spinkoordinaten verwendet.

Orbital-Diamagnetismus ist ein Beitrag, der sich aus einer störungstheoretischen Behandlung gebundener Elektronen ergibt. Die resultierende Suszeptibilität ist hier in CGS-Einheiten dargestellt [15, 18]:

$$\chi_{\text{OD}} = \frac{\partial M}{\partial B} = -\frac{ne^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle. \quad (8)$$

Hierbei ist n die Anzahl der Elektronen pro Mol, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. $\langle r^2 \rangle$ ist der mittlere quadrierte Radius eines Elektronorbitals. Wesentlich ist, dass dieser Beitrag temperaturunabhängig ist; außerdem führt er zu einer Verringerung der Suszeptibilität, ist also diamagnetisch.

Im Folgenden wird dieser Beitrag als Teil des temperaturunabhängigen Beitrages zur Suszeptibilität χ_0 dargestellt.

Für die Abschätzung dieses Beitrags werden die sogenannten *Pascalschen Konstanten* verwendet, die Abschätzungen des diamagnetischen Suszeptibilitätsbeitrages für verschiedene funktionale Gruppen geben. Siehe [23] für einen Überblick über die Konstanten.

3.3. Theoretische Betrachtung der Proben

In diesem Abschnitt soll die nun im Allgemeinen beschriebene Theorie auf die zuvor präsentierten Proben angewendet werden, um für die Proben spezifizierte *Spin-Hamiltonians* zu formulieren.

Es wird im Rahmen der Analyse angenommen, dass sich die gegebenen Proben aus Anteilen n_M und n_D zusammensetzen. Für die Eisendimere entsprechen n_M und n_D den Mono- bzw. Dimeranteilen, im Fall der Radikaldimere bezieht sich n_M auf die Monoradikale, n_D hingegen auf die Diradikale.

Für die n_M und n_D -Anteile wird *nicht* angenommen, dass damit zwangsläufig der gesamte Probenumfang erfasst wird ($n_M + n_D \leq 1$). Damit werden (nicht-magnetische) Anteile der Probe, etwa nicht-magnetische Rückstände der Synthesen, zugelassen.

3.3.1. Eisendimere

Unter Einbeziehung aller Terme (Gleichungen (2), (3), (7)) in Gleichung (1) ergibt sich der Hamiltonian der Eisendimerproben explizit zu:

$$\hat{H} = \mu_B g_{\text{Fe}^{2+}} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} \mathbf{D}_M \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} + \sum_{i=1}^2 (\mu_B g_{\text{Fe}^{3+}} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(i)} \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(i)} \mathbf{D}_D \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(i)}) + J \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(1)} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(2)}. \quad (9)$$

Zwecks Lesbarkeit wird hier für die Kristallfeldbeiträge *nicht* die Form in Gleichung (4) eingesetzt. $\hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}}$ sind die Monomer-Spins, $\hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}$ die Dimer-Spins; die zum jeweiligen Spin gehörigen Kristallfeldbeiträge werden durch $\mathbf{D}_{M,D}$ vermittelt. Für die Dimere werden die beiden Spins der zwei im Molekül liegenden Eisenionen noch mit $\hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(1,2)}$ unterschieden. Außerdem werden die zu

den jeweiligen Spins $\hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}}$ und $\hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}$ gehörigen $\mathbf{g}$ -Tensoren $\mathbf{g}_{\text{Fe}^{2+}}$ und $\mathbf{g}_{\text{Fe}^{3+}}$ beide als isotrop mit $g_{\text{Fe}^{2+}} = 2,3$ und $g_{\text{Fe}^{3+}} = 2,0$ angesetzt. Dies entspricht den Ergebnissen in weiterer Literatur, siehe dazu [24], [25].

Weiterhin wird auch die Kopplung zwischen den Dimerspins als isotrop angenommen, also wird $\mathbf{J}_{12}$ als skalares J angesetzt. Hier ist insbesondere zu erwähnen, dass durch diese Konvention eine antiferromagnetische Kopplung sich in einem *positiven* J niederschlägt; demgegenüber wird eine ferromagnetische Kopplung durch $J < 0$ dargestellt.

Das mit Gleichung (7) beschriebene Heisenberg-Modell gibt eine allgemeine Form zur Vermittlung der Spinkopplung, womit aber der konkrete Mechanismus der Kopplung nicht näher gegeben wird. Ein möglicher Teil der Wechselwirkung, die *Dipol-Dipol-Wechselwirkung* zwischen zwei magnetischen Zentren, lässt sich durch folgenden Beitrag darstellen [17]:

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (3(\boldsymbol{\mu}_1 \hat{\mathbf{r}})(\boldsymbol{\mu}_2 \hat{\mathbf{r}}) - \boldsymbol{\mu}_1 \boldsymbol{\mu}_2). \quad (10)$$

$\mathbf{r}$ ist der Verbindungsvektor der beiden Dipolmomente $\boldsymbol{\mu}_{1,2}$, $\hat{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}$ der zugehörige Einheitsvektor und $r = |\mathbf{r}|$ ist der Abstand der beiden Dipolmomente. μ_0 ist die magnetische Vakuumpermeabilität, siehe Tabelle 14 im Anhang.

Eine weitere Möglichkeit zur Vermittlung der Wechselwirkung in Gleichung (7) wäre der sogenannte *Superaustausch*: Dabei würde die Kopplung durch die Sauerstoffbrücke (sog. *μ -oxido-Verbrückung*) zwischen den Eisenionen vermittelt [15, 21]. Für die Stärke der Superaustauschwechselwirkung existiert das folgende empirische Modell nach Gorun und Lippard [26]:

$$J = A \exp(BP). \quad (11)$$

Hierbei sind $A = 8,763 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-1}$ und $B = -12,663 \text{ \AA}^{-1}$ empirisch bestimmte Parameter; P ist die Hälfte des kürzesten Pfades (entlang der Bindungen) zwischen den Ionen.

3.3.2. Radikaldimere

Da die Radikale mit $S_e = \frac{1}{2}$ ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ haben, liegt ein Zeeman-Term (Gleichung (2)) vor. Aufgrund der Isotropie der Interaktionen zwischen den Radikalen ($S_e = \frac{1}{2}$) und dem Kristallfeld sind diese konstant und spielen deshalb für das aus dem Hamiltonian resultierende Verhalten keine Rolle. Da in den Diradikalen die beiden Radikale als (intramolekular) gekoppelt angenommen werden, kommt ein Kopplungsterm (Gleichung (7)) hinzu, für den Gesamthamiltonian der Diradikaldimerprobe wird also folgende Form angesetzt:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{SK}} = \mu_B g_e \hat{\mathbf{S}}_e^{(\text{M})} \mathbf{B} + \mu_B g_e \sum_{i=1}^2 \hat{\mathbf{S}}_e^{(i)} \mathbf{B} + J \hat{\mathbf{S}}_e^{(1)} \hat{\mathbf{S}}_e^{(2)}. \quad (12)$$

Hierbei ist $g_e \approx 2,0023$ der g -Faktor für Elektronen [27] und J die (als isotrop angenommene) Kopplungskonstante der Diradikale. $\hat{\mathbf{S}}_e^{(M)}$ ist der Monoradikalspin, $\hat{\mathbf{S}}_e^{(i)}$ sind die Diradikalspins. Für beide Radikalspezies (Mono- und Diradikale) ist $S_e = \frac{1}{2}$. $\mathbf{B}$ ist das extern angelegte Magnetfeld, μ_B ist das Bohrsche Magneton (s. Tab. 14 im Anhang).

Bei niedrigen Temperaturen und schwachem Feld, d.h. für $k_B T, \mu_B B \ll J$, wird die Ausrichtung der gekoppelten Diradikalspins durch die nach J gegebene Kopplung bestimmt, weshalb diese in Gleichung (12) als konstant betrachtet werden können; durch Abziehen dieser Konstanten ist in dieser Näherung also:

$$\hat{H} \approx \mu_B g_e \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{S}}_e^{(M)}. \quad (13)$$

Damit ergibt sich eine Aufspaltung der Energie im Magnetfeld zwischen den magnetischen Spinquantenzahlen m_S . Die analytische Lösung für die Magnetisierung bei einem Hamiltonian nach Gleichung (13) ist [15]:

$$M(B) = M_s B_S(y) \quad y = \frac{g_S \mu_B S B}{k_B T}. \quad (14)$$

Hierin wird die Sättigungsmagnetisierung M_s definiert durch:

$$M_s = \tilde{n} g_S \mu_B S = n_M n g_S \mu_B S. \quad (15)$$

Dabei ist $\tilde{n} = n_M n$ die Anzahl an Monoradikalen, n_M der Monoradikalanteil und n die Gesamtzahl an Molekülen in der Probe. Außerdem ist B_S die Brillouinfunktion zum Parameter S , gegeben durch:

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{(2S+1)y}{2S}\right) + \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{y}{2S}\right). \quad (16)$$

Eine Darstellung der Brillouinfunktion für verschiedene S ist in Abbildung 4 gegeben.

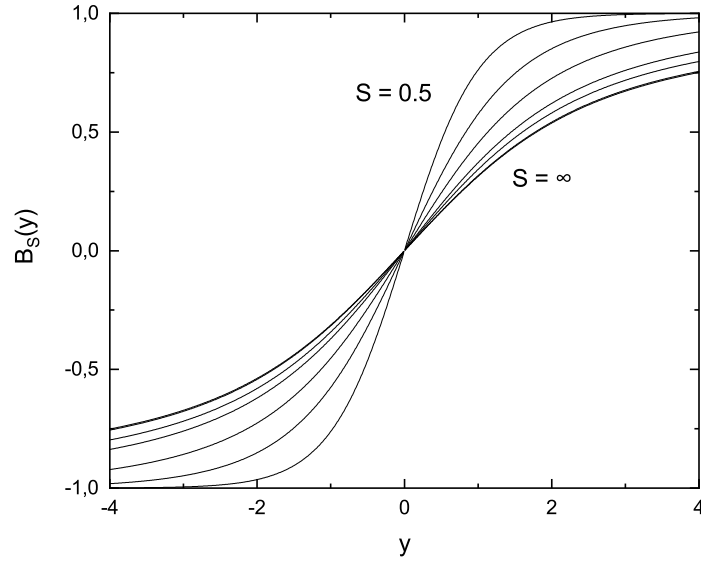


Abbildung 4: Brillouinfunktionen $B_S(y)$ zu verschiedenen $S \geq \frac{1}{2}$.
 $B_\infty(y)$ entspricht der Langevin-Funktion. Adaptiert aus [15].

Um dem zuvor beschriebenen temperaturunabhängigen Orbital-Diamagnetismus und etwaigen anderen temperaturunabhängigen Beiträgen Rechnung zu tragen, wird zu dem in Gleichung (14) beschriebenen Verhalten ein im Feld linearer Term, proportional zu χ_0 , hinzuaddiert:

$$M(B) = M_s B_S(y) + \chi_0 B. \quad (17)$$

Für die Suszeptibilität gilt im Allgemeinen

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B}. \quad (18)$$

Für $\mu_B B \ll k_B T$ folgt mittels $\chi \approx \frac{M}{B}$ für die molare Suszeptibilität (aus Gleichung (14)) das *Curie-Gesetz* [15, 20]:

$$\chi = J(J+1)g^2 \frac{\mu_B^2 N_A}{3k_B T}. \quad (19)$$

Wird nun angenommen, dass auch zwischen den Monoradikalen eine (intermolekulare) Koppelung vorliegt, so wird dies hier durch einen Molekularfeldbeitrag dargestellt. Mittels einer zur vorangehenden weitgehend analogen Darstellung ergibt sich für die molare Suszeptibilität dann das *Curie-Weiss-Gesetz*

$$\chi = J(J+1)g^2 \frac{\mu_B^2 N_A}{3k_B(T+\Theta)}. \quad (20)$$

Hierbei ist Θ die *Weiss-Temperatur* und beschreibt die Stärke des Molekularfeldbeitrags. Liegt keine intermolekulare Kopplung zwischen den Monoradikalen vor, reduziert sich Gleichung (20) mit $\Theta = 0$ wieder auf Gleichung (19).

Wie zuvor beschrieben liegen bei den Diradikaldimeren *zwei* als gekoppelt angenommene Radikale vor; die molare Suszeptibilität eines aus zwei gekoppelten Spin- $\frac{1}{2}$ -Systemen bestehenden Systems lässt sich analytisch exakt durch das *Bleaney-Bowers-Gesetz* [28] beschreiben, gegeben durch

$$\chi = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp(J/T)}. \quad (21)$$

$k_B J$ ist die zur Kopplung der beiden Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme zu dem $S = 0$ -Singulett bzw. $S = 1$ -Triplett assoziierte Energielücke.

Damit wird die molare Suszeptibilität der Radikaldimerproben modelliert durch

$$\chi(T) = n_M \cdot J(J+1)g^2 \frac{\mu_B^2 N_A}{3k_B(T+\Theta)} + n_D \cdot \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \frac{1}{3 + \exp(J/T)} + \chi_0, \quad (22)$$

wobei Gleichungen (20) und (21), zusammen mit einem temperaturunabhängigen Beitrag χ_0 eingehen. n_M und n_D sind die Mono- bzw. Diradikalanteile der Probe.

4. Experimentelles Vorgehen

Um die Proben in der gesamten Arbeit eindeutig identifizieren zu können, werden Batchnummern verwendet. Die verwendeten Batchnummern, zusammen mit Beschreibungen der auszeichnenden Eigenschaften, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Überblick der in der Arbeit für die Proben verwendeten Batchnummern. Proben Ra2tricl und Ra3Ant werden im Anhang präsentiert.

Batchnummer	Beschreibung
Ra1Ant	Radikaldimer (Biindenodiazatetracen), Anthrylrest; Per Waschen und Filtration aufbereitet
Ra2tricl	Radikaldimer (Biindenodiazatetracen), Trichlorphenylrest; Per Säulenchromatographie aufbereitet
Ra3Ant	Radikaldimer (Biindenodiazatetracen), Anthrylrest; Per Säulenchromatographie aufbereitet
Fe1Cl	Eisen-Bispidin-Komplex mit Chlor-Liganden, erster Syntheseweg
Fe2Cl	Eisen-Bispidin-Komplex mit Chlor-Liganden, zweiter Syntheseweg
Fe3Br	Eisen-Bispidin-Komplex mit Brom-Liganden, erster Syntheseweg
Fe4Br	Eisen-Bispidin-Komplex mit Brom-Liganden, zweiter Syntheseweg

Für die Magnetisierungsmessungen wird das SQUID-Magnetometer MPMS der Firma *Quantum Design* verwendet. Dazu werden die Proben, welche alle in Pulverform vorlagen, zuerst in Messkapseln aus Plastik abgefüllt, deren Hintergrundverhalten, d.h. $M(B)$ und $M(T)$ für eine leere Kapsel, bereits aufgezeichnet wurde. Dabei wird die Probenmasse mithilfe einer Präzisionswaage, deren Auflösung bei einzelnen Gewichtsmessungen in der Größenordnung $\Delta m \approx 10^{-5}$ g liegt, gemessen. Hierfür werden mehrfache (mindestens drei) Messungen jeweils der Kapselleermasse und der Masse der vollen Kapsel gemacht, wonach der Fehler der Differenz, also der Probenmasse, in der Größenordnung $\Delta m \approx 10^{-4}$ g liegt. Die Massen aller Proben, insbesondere auch der molaren Massen m_M , sind im Anhang aufgeführt (s. Tab. 15).

Die Probenkapseln werden dann jeweils in einen Probenhalter aus Messing eingebracht und in das Magnetometer eingebaut. Das Messprinzip des SQUID-Magnetometers ist, dass mittels eines externen Magnetfeldes eine Magnetisierung in der Probe induziert wird. Mittels eines Spulenaufbaus als Gradiometer zweiter Ordnung, gekoppelt an ein SQUID, und anschließender Anpassung einer Dipolfunktion im Ortsraum wird die Magnetisierung der Probe ermittelt [29]. Die Rohdaten der SQUID-Messungen (ohne Anpassung der Dipolfunktion) werden auch gespeichert, um einen Hintergrundabzug noch *vor* dem Anpassen der Dipolfunktionen zu ermöglichen.

Zur Analyse der so gewonnenen Messdaten werden die Programme *SquidLab* [30] für Hintergrundabzüge, *EasySpin* [22] für Simulationen und OriginPro für die Aufbereitung und Präsentation der resultierenden $\chi(T)$ - und $M(B)$ -Kurven verwendet.

In der Auswertung der Messdaten werden Magnetisierungsdaten für Messungen der isothermen Magnetisierung $M(B)$ mittels folgender Formel von der Messeinheit $\frac{\text{erg}}{\text{G}}$ des Magnetometers in die Einheit $\frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ umgerechnet und auf die Stoffmenge der Probe normiert:

$$M\left[\frac{\mu_B}{\text{f.u.}}\right] = \frac{M\left[\frac{\text{erg}}{\text{G}}\right] \cdot m_M}{\mu_B N_A \cdot m} . \quad (23)$$

m_M ist hierin die molare Masse der jeweiligen Probe, m die Masse der Probe. Die relevanten Werte befinden sich, wie erwähnt, im Anhang (s. Tab. 15). μ_B und N_A sind das Bohrsche Magneton und die Avogadrokonstante, siehe Tabelle 14 im Anhang.

Für den Fehler in n_M ergibt sich nach Gleichung (23) (m_M wird als fehlerlos angenommen):

$$\Delta n_M = n_M \cdot \left[\left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 \right]^{-1} . \quad (24)$$

Der Fehler in der Magnetisierung ΔM ergibt sich hauptsächlich aus dem Messfehler des Magnetometers und etwaigen Hintergrundbeiträgen von Kapsel und Probenhalter.

Für die $M(T)$ -Messdaten werden die gemessenen Momente in die für molare Suszeptibilitäten verwendete CGS-Einheit $\frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$ umgerechnet, wofür Gleichung (25) verwendet wird.

$$\chi\left[\frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}\right] = \frac{M[\text{emu}] \cdot m_M}{B \cdot m} . \quad (25)$$

Hierbei ist B die Stärke des angelegten externen Feldes. Insofern der Fehler des Feldes ΔB typischerweise im Vergleich zum Einwiegefehler Δm vernachlässigbar ist, folgt für den Fehler der Suszeptibilität ein zu Gleichung (24) analoger Ausdruck.

Es ist zu beachten, dass in Gleichung (25) für χ die Näherung $\chi \approx \frac{M}{B}$ verwendet wird, also *nicht* $\chi = \frac{\partial M}{\partial B}$; für die Simulationen wird ein analoges Verfahren angewendet, sodass hieraus keine Abweichungen zwischen Messdaten und Simulationen entstehen sollten.

5. Messergebnisse

5.1. Biindenodiazatetracen-Diradikal Ra1Ant

Nachdem die Probe gemäß der Beschreibung im vorherigen Teil abgefüllt wurde, wurde eine $M(B)$ -Messung bei $T = 1,8$ K durchgeführt und eine $M(T)$ -Messung bei $B = 1$ T.

Da die Magnetisierungsstärke der Probe relativ zum Messhintergrund schwach ist, muss der Hintergrund von Probenkapsel und Probenhalter in Betracht gezogen werden, sodass eine Hintergrundmessung einer im Probenhalter montierten *leeren* Kapsel vom Signal der Probe abgezogen wird. Zur derartigen Nachbereitung des Signales wird das MATLAB-Programm *SquidLab* [30] verwendet. Diese Hintergrundkorrektur hinterlässt weiterhin den Fehler in der Differenz zwischen der Referenzkapsel und der gemessenen Kapsel, der $\Delta M \approx 10^{-7}$ emu ist.

Nun werden die gemessenen $M(B)$ -Daten gemäß Gleichung (23) umgerechnet; für die $M(T)$ -Daten wird Gleichung (25) verwendet, sodass sich $\chi(T)$ -Daten ergeben.

Nach dieser Verarbeitung der Daten ergibt sich das in Abbildung 5 dargestellte Verhalten für die isotherme Magnetisierung.

Ohne äußeres Magnetfeld verschwindet in Abbildung 5 die Magnetisierung, wonach mit zunehmendem äußerem Feld ein linearer Anstieg bis etwa $B = 1,5$ T erkennbar ist. Im weiteren Verlauf nimmt die Steigung signifikant ab, bis bei etwa $B = 4,3$ T ein Maximum von ungefähr $0,043 \frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ erkennbar ist. Für stärkere Felder, $B > 5,5$ T, ist eine lineare Abnahme erkennbar.

Insofern für ein Verhalten nach Gleichung (14) ein Sättigungsverhalten zu erwarten ist, ist davon auszugehen, dass diese Sättigung im Bereich $B > 5,5$ T erreicht ist, womit die Abnahme durch den temperaturunabhängigen Beitrag χ_0 vermittelt wird. Dass sich nach Korrektur um χ_0 tatsächlich ein Sättigungsverhalten einstellt, ist in Abbildung 6 erkennbar. Aus Abbildung 6 ist also die Sättigungsmagnetisierung $M(B = 7 \text{ T}) - \chi_0 \cdot 7 \text{ T} \approx M_s \approx 0,063 \frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ abzuleiten.

Zusätzlich ist in Abbildung 5 das angepasste Magnetisierungsmodell nach Gleichung (17) eingezeichnet. Es ist klar erkennbar, dass die Beschreibung der Messdaten mit selbigem gut funktioniert. Die Anpassung ergibt einen Monoradikalanteil von $6,3\%$.

Zur Abschätzung des Fehlers wird neben dem Einwiegefehler von 2% auch der Fehler in der gemessenen Magnetisierung in Betracht gezogen; bei $B = 7$ T ist dieser etwa 4% . Gemäß Gleichung (24) ergibt sich damit ein Fehler von $0,3\%$ für den Monoradikalanteil, sodass der bestimmte Monoradikalanteil der Probe $6,3(3)\%$ ist. Ein analoges Verfahren für den aus der Anpassung bestimmten Wert für χ_0 ergibt die in Tabelle 2 aufgeführten Werte.

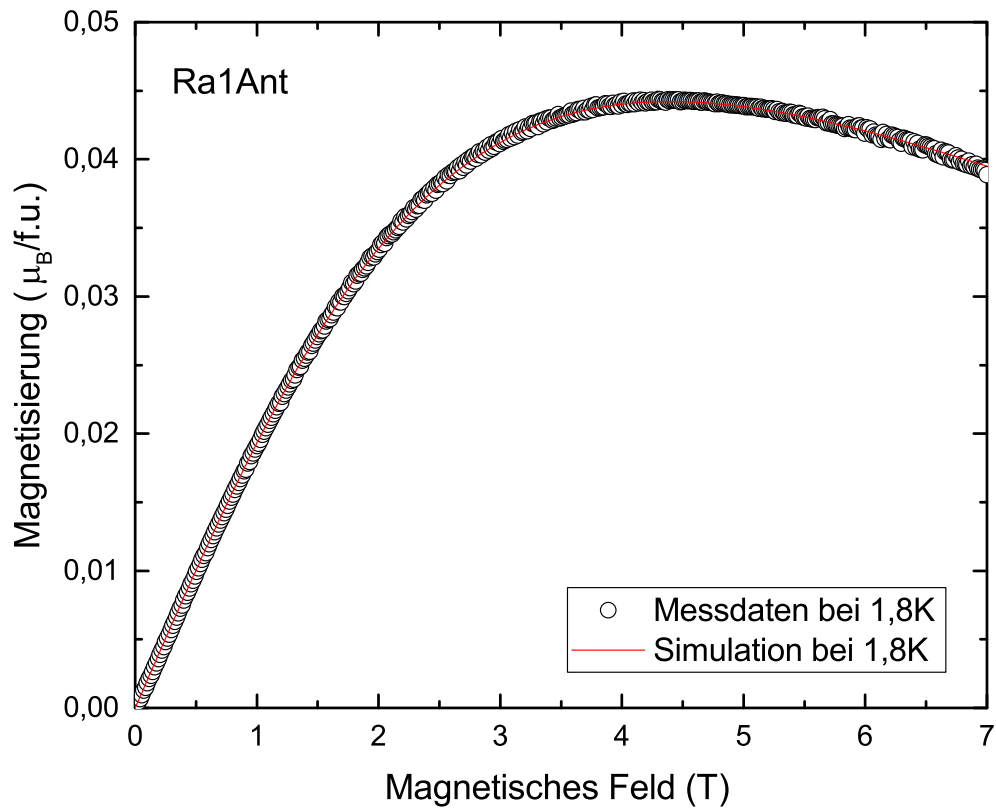


Abbildung 5: Isotherme Magnetisierung der Probe Ra1Ant mit angepasstem Modell nach Gleichung (17). Die Parameter des Modells sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Anpassungsparameter des Modells nach Gleichung (17) (eingezeichnet in Abb. 5) für Probe Ra1Ant.

Parameter	Wert
n_M	6,3(3)%
χ_0	$-1,85(12) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

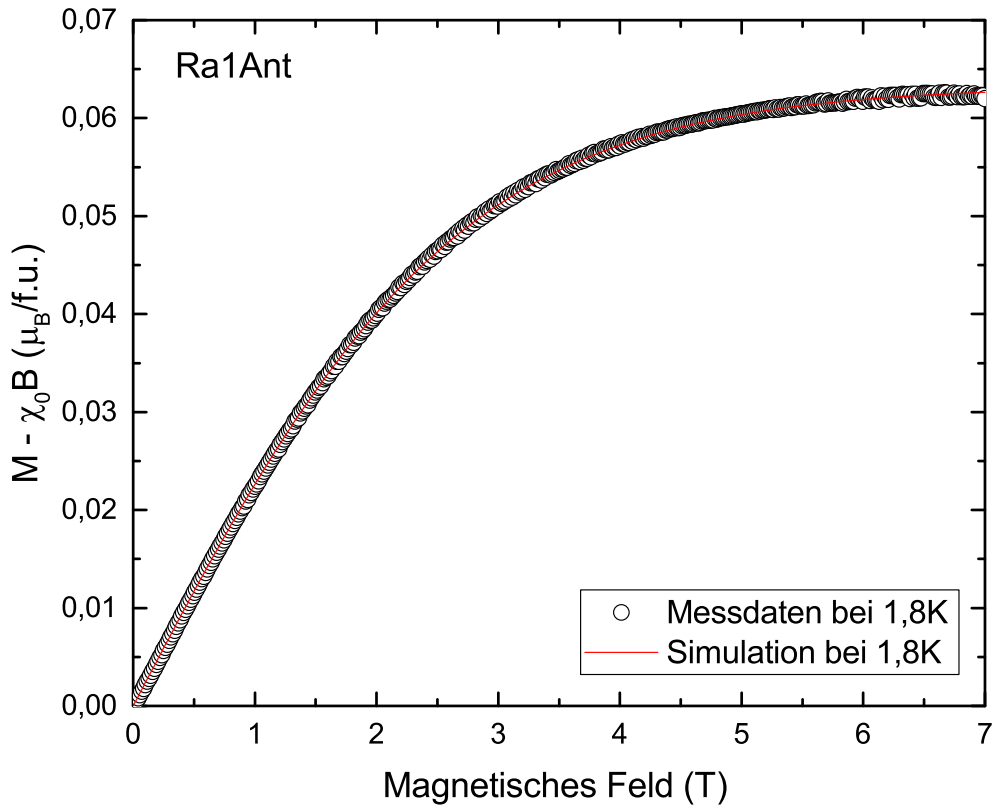


Abbildung 6: Isotherme Magnetisierung der Probe Ra1Ant, um den temperaturunabhängigen Beitrag χ_0 korrigiert. Das Modell nach Gleichung (14) ist auch eingezeichnet. Die Parameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Weiterhin wurde eine Messung des $M(T)$ -Verhaltens der Probe vorgenommen. Die gewonnenen Messdaten für χT sind in Abbildung 7 dargestellt, außerdem sind die um den diamagnetischen Beitrag χ_0 korrigierten Daten in Abbildung 8 gegeben. Der Verlauf der gemessenen statischen magnetischen Suszeptibilität χ selbst ist in Abbildung 9 gezeigt.

In Abbildung 8 ist für niedrige Temperaturen ($T < 10$ K) ein Wert für χT um $(\chi - \chi_0)T \approx 0,02 \frac{\text{erg}\cdot\text{K}}{\text{G}^2\cdot\text{mol}}$ erkennbar. Es ist hier allerdings zuerst eine kurze lineare Abnahme für $T < 5$ K, gefolgt von einem Sprung bei $T \approx 5$ K, beobachtbar. Es liegt allerdings auch eine Messungenauigkeit von etwa 10% vor, weshalb die Signifikanz dieses Verhaltens bestreitbar ist. Es folgt ein linearer Anstieg im Bereich $30 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$, wonach die Steigung bis $T \approx 200 \text{ K}$ abnimmt und dort ein Plateau erreicht. Für $T > 200 \text{ K}$ ist ein neuerlicher linearer Anstieg bis $T = 400 \text{ K}$ erkennbar.

Die Anpassung des Modells (siehe Gleichung (22)) erfolgt an die Werte für χT , gezeigt in Abbildung 7. Dieses Vorgehen ist darin begründet, dass für niedrige Temperaturen die Suszeptibilität über eine Größenordnung über der Suszeptibilität für hohe Temperaturen liegt, womit der Anpassungsalgorithmus die Messwerte für niedrige Temperaturen zu stark gewichten würde; dies folgt der Empfehlung in [18]. Wie in Abbildung 7 erkennbar ist, funktioniert auch diese Anpassung zufriedenstellend, womit sich die in Tabelle 3 aufgeführten Parameter ergeben.

Beim Blick auf das um χ_0 korrigierte Modell in Abbildung 8 ist erkennbar, dass für $T < 10$ K ein konstantes Verhalten vorliegt, wie es aus dem Curie-Gesetz (s. Glg. (19)) mit $\chi T = \text{konst.}$ zu erwarten ist und dies scheint, aufgrund der großen Messungenauigkeit der gemessenen Werte, auch eine zulässige Erklärung für das Verhalten für $(\chi - \chi_0)T$ zu sein.

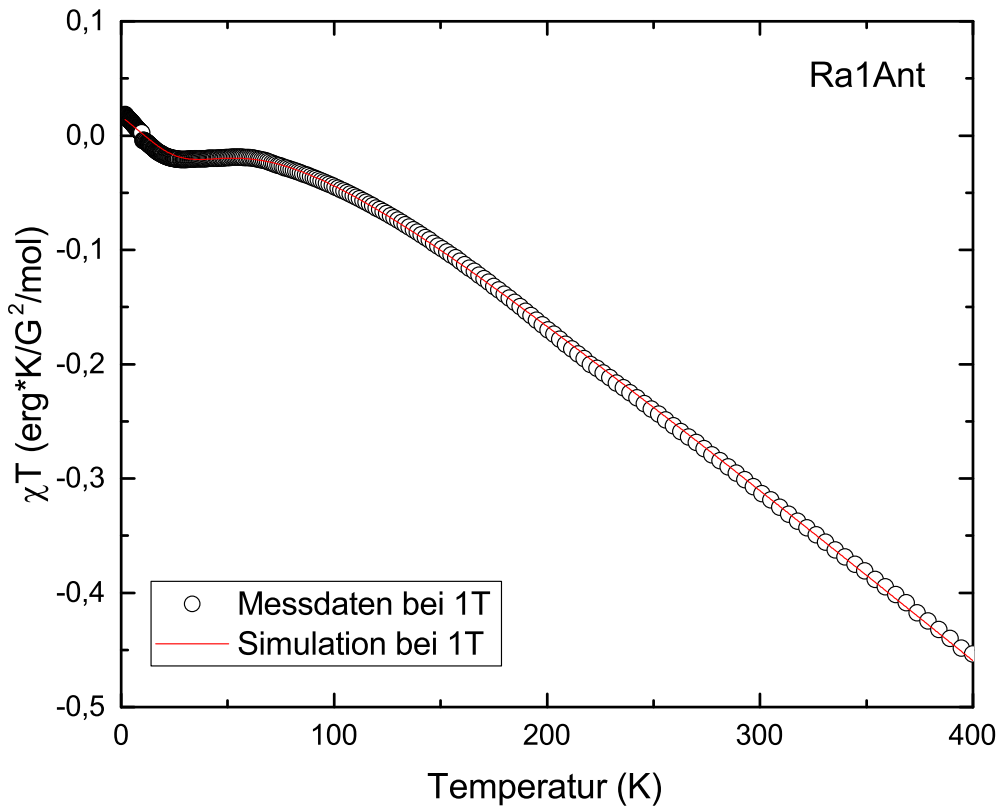


Abbildung 7: χT bei $B = 1$ T der Probe Ra1Ant mit angepasstem Modell nach Gleichung (22). Die Parameter des Modells sind in Tabelle 3 gegeben.

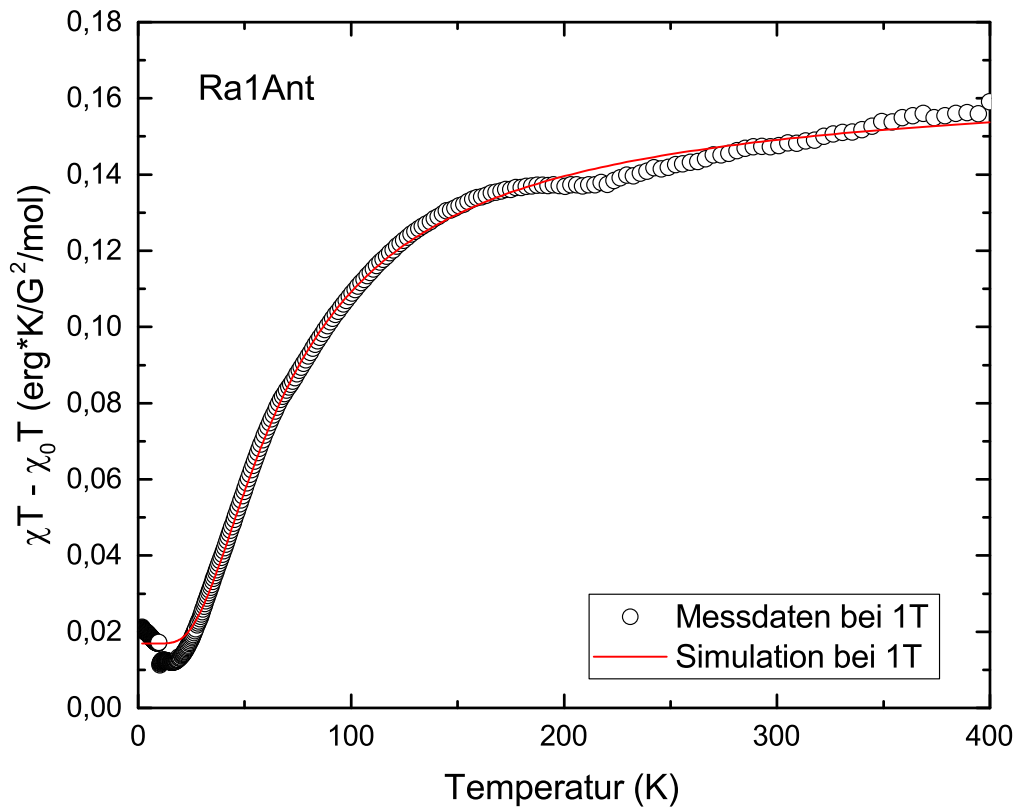


Abbildung 8: χT bei $B = 1$ T der Probe Ra1Ant nach Korrektur für χ_0 . Außerdem ist das angepasste Modell nach Gleichung (22) eingezeichnet; die Parameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

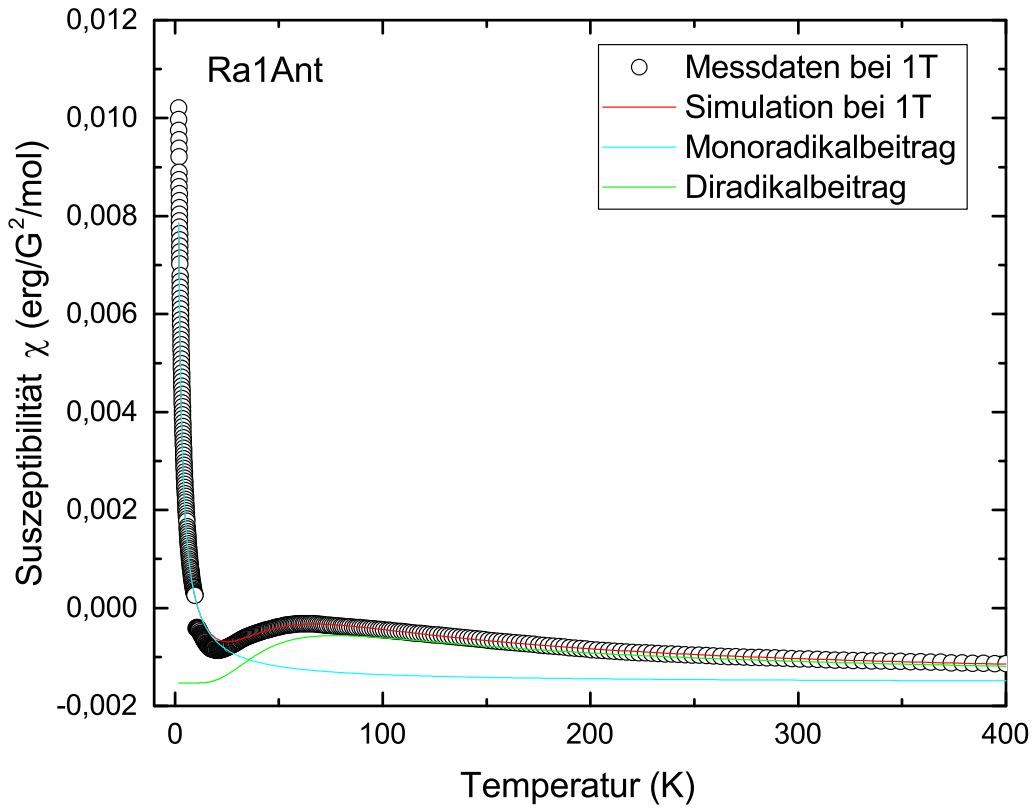


Abbildung 9: Statische magnetische Suszeptibilität χ der Probe Ra1Ant bei konstantem Magnetfeld von $B = 1$ T als Funktion der Temperatur. Die angepassten Modellparameter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

In Abbildung 9 ist der Verlauf der Suszeptibilität χ dargestellt. Zuerst ist eine dem Curie-Gesetz folgende hyperbolische Abnahme der Suszeptibilität im Bereich $T < 20$ K dargestellt. Darauf folgt bei $T \approx 25$ K ein Minimum der Suszeptibilität, bei $T \approx 60$ K ist ein Maximum erkennbar. Für $T > 70$ K nimmt die Suszeptibilität asymptotisch hin zu $\chi \approx -1,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$ ab.

Der in Abbildung 9 erkennbare Sprung bei $T \approx 5$ K um $\chi \approx 0$ ist darauf zurückzuführen, dass die Anpassungen der Dipolfunktionen an das SQUID-Signal aufgrund der verschwindenden Magnetisierung am Nulldurchgang der Suszeptibilität nicht funktionieren, wodurch kein brauchbarer Wert für χ gewonnen wird. Weiterhin sind in Abbildung 9 auch die Beiträge dargestellt, die jeweils den Mono- und Diradikalen zugeordnet werden (siehe dazu die Terme in Gleichung (22)). Daran lässt sich erkennen, dass das Maximum bei $T \approx 60$ K gut durch den Beitrag der Diradikale beschrieben wird.

Tabelle 3: Anpassungsparameter des Modells (Gleichung (22)) für Probe Ra1Ant, dargestellt in Abbildung 7.

Parameter	Wert
n_M	4, 5(6)%
n_D	19, 8(1, 5)%
Θ	0, 0(1, 5) K
J	124(5) K
χ_0	$-1, 53(8) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Die in Tabelle 3 für die $M(T)$ -Messung aufgeführten Parameter weichen im Rahmen statistischer Abweichungen nur insignifikant ($\sigma = 2, 5$ für n_M und $\sigma = 2, 2$ für χ_0) von denen der $M(B)$ -Messung (Tab. 2) ab. Weiterhin wird *keine* signifikante Weiss-Temperatur Θ gemessen: Folglich liegt bei den Monoradikalen keine beobachtbare bzw. signifikante intermolekulare Kopplung vor, womit das magnetische Verhalten der Monoradikale durch den Paramagnetismus freier Elektronen approximiert wird.

Im Rahmen eines dieser Arbeit vorangehenden Projektpraktikums wurden Messungen an weiteren Radikaldimerproben (Ra2tricl und Ra3Ant) vorgenommen, deren Analyse und Ergebnisse im Anhang (s. Tab. 20) präsentiert werden. Ein Überblick aller Ergebnisse der Radikaldimerproben ist in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4: Überblick aller Parameter für an die Radikaldimermessdaten angepasste Modelle. Zusammengesetzt aus den Werten in Tabellen 2, 3 und 20.

Probe	Parameter			
	n_M	n_D	Θ	J
Ra1Ant	5, 4(9)%	19, 8(1, 5)%	0, 0(1, 5) K	124(5) K
Ra2tricl	4, 70(28)%	85(3)%	0, 0(8) K	117(5) K
Ra3Ant	26, 1(1, 1)%	16, 9(9)%	0, 25(26) K	139(9) K

Von Relevanz ist insbesondere Probe Ra3Ant: Diese Probe ist strukturell identisch zu Ra1Ant, weshalb von wesentlichem Interesse ist, ob die Ergebnisse gut mit dem hier Beschriebenen zur Deckung zu bringen sind.

Für alle Proben wurde *keine* signifikante Weiss-Temperatur gemessen, womit also anscheinend in keiner Probe eine intermolekulare Kopplung der Monoradikale vorliegt.

Auch die Kopplungskonstanten J weichen durchweg nur insignifikant voneinander ab. Letzteres wird lediglich für Ra3Ant und Ra1Ant erwartet, entspricht für Ra2tricl aber natürlich auch dem Möglichen. Es scheint allerdings nichtsdestotrotz für die beiden Ant-Proben eine leicht

höhere Kopplungskonstante vorzuliegen, wobei die Begründung aller Wahrscheinlichkeit nach in dem veränderten Arylrest zu suchen ist. Ein möglicher Erklärungsansatz für die verminderte Kopplungskonstante bei Ra2tricl ist die hohe Elektronegativität der Cl-Atome des Trichlorphenyl-Arylrestes (s. Abb. 18), wodurch die Elektronendichte an der Stelle des Radikals vermindert sein könnte.

Auffällig ist auch, dass für beide Ant-Proben ein wesentlicher molarer Anteil der jeweiligen Probe *nicht* durch die Magnetisierungsmessungen erfasst wird, insofern nur $n_M + n_D = 43,0(1,4)\%$ (Ra3Ant) bzw. $n_M + n_D = 25,2(1,7)\%$ (Ra1Ant) der Probe den Mono- und Diradikalen zugeschrieben werden können. Insofern für Ra2tricl durchaus ein erschöpfender Anteil der Probe erfasst wird ($n_M + n_D = 89(3)\%$), ist hier nicht von einem systematischen oder methodischen Fehler auszugehen. Da sich weiterhin Ra1Ant und Ra3Ant in der Aufbereitung unterscheiden, scheint ein möglicher Ansatz zur Erklärung dieser Diskrepanz auch hier in der Verwendung eines Anthrylrestes zu liegen, wobei dahingehend in Ermangelung relevanter Daten keine weitere Argumentation geführt werden kann.

Schließlich lässt sich auch der ermittelte Wert für χ_0 mit der Erwartung vergleichen. Dazu wird als Abschätzung der aus Tabellen 2 und 3 gewonnene Wert $\chi_0 = -1,69(22) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$ verwendet. Werden nun die Pascalschen Konstanten (siehe beispielsweise [23]) zur Abschätzung verwendet, so ergibt sich eine Abschätzung von etwa $-10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$, was dem bestimmten Wert gut entspricht. Damit lässt sich der beobachtete temperaturabhängige Beitrag χ_0 also gut durch den Beitrag der Diradikalvorstufe (s. Abb. 2) erklären.

Die Größenordnung der Kopplungskonstanten J entspricht Werten, wie sie in der übrigen Literatur (siehe [6], [31]) zu finden sind, allerdings wurden auch schon wesentlich höhere Kopplungsstärken erreicht, siehe dazu etwa [9] oder [3]. Für die Radikale im Diradikal ist – wie eingangs erwähnt – ein niedriger Orbitalüberlapp aufgrund des Verdrehungswinkels der Monomerhälften (86°) zu erwarten. Insofern die Kopplung der Diradikale durch direkte Wechselwirkung der Elektronen vermittelt werden sollte, entspricht also eine niedrige Kopplungskonstante auch dem aus der Molekülgeometrie zu erwartenden.

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit wären Simulationen, um eine Abschätzung der Kopplungsstärke *ab initio* zu erreichen [4]; aus Zeitgründen ist dies im Rahmen der Arbeit aber nicht möglich.

5.2. Dinukleare Eisen-Bispidin-Komplexe

Da die Magnetisierung der Eisendimere typischerweise wesentlich größer ist als die des Radikaldimers (typischerweise eine Größenordnung), wird hier von einem Hintergrundabzug abgesehen. Das bedeutet allerdings auch, dass Beiträge zum Verhalten nicht auszuschließen sind. Daher sind einerseits die temperaturunabhängigen Beiträge χ_0 nicht mehr auf Basis der Pascalschen Konstanten abzuschätzen, andererseits sind sie im Allgemeinen aufgrund von Variationen in Kapselzusammensetzungen und dergleichen auch zwischen einzelnen Proben nicht zu vergleichen.

Zur Analyse der Daten wird das Verhalten des Spin-Systems mit *EasySpin* [22] simuliert. Hierbei werden, ausgehend vom Hamiltonian in Gleichung (9), Werte für die Parameter abgeschätzt. Wie zuvor erwähnt werden die g -Tensoren und die Kopplungskonstante der Eisenionen als isotrop angenommen.

Für die Eisendimere werden jeweils fünf Messreihen durchgeführt, zuerst drei $M(B)$ -Messungen bei jeweils 1,8 K, 3 K und 5 K, danach zwei Messreihen für $M(T)$ bei 0,1 T, 1 T im Bereich 1,8 K–300 K.

5.2.1. Fe1Cl1

Die isotherme Magnetisierung der Probe bei den eingangs ausgewählten Temperaturen ist in Abbildung 10 gezeigt. Bei niedrigen Feldern (0–2 T, abhängig von der Temperatur) ist ein linearer Anstieg der Magnetisierung mit dem Magnetfeld zu beobachten, danach ist (für $T = 1,8$ K, 3 K) ein Abflachen hin zu einer Sättigung erkennbar; für $T = 5$ K ist auch bei $B = 7$ T noch keine Sättigung erkennbar. Der Wiegefehler wird hier in zur Radikaldimerprobe analoger Argumentation mit 2% abgeschätzt; der Magnetisierungsfehler lässt sich aus den Messangaben gut mit etwa 3% abschätzen.

Die beiden sich aus den $M(T)$ -Messdaten ergebenden χT -Kurven sind in Abbildung 11 dargestellt. Für beide Feldstärken 0,1 T, 1 T ist ein qualitativ ähnliches Verhalten zu erkennen. Im Bereich $15 \text{ K} < T < 40 \text{ K}$ ist ein Plateau bei $\chi T \approx 0,43 \frac{\text{erg}\cdot\text{K}}{\text{G}^2\cdot\text{mol}}$ zu erkennen, welches dem Monomeranteil zugeordnet wird, da für diesen asymptotisch ($T \rightarrow \infty$) $\chi T = \text{const.}$ gelten sollte. Für $T \rightarrow 0$ ist eine steile Abnahme hin zum Nullpunkt zu erkennen. Ab $T > 40 \text{ K}$ ist eine mit der Temperatur zunehmende Steigung zu erkennen, die ab $T \approx 100 \text{ K}$ wiederum zu einem augenscheinlich linearem Anstieg führt.

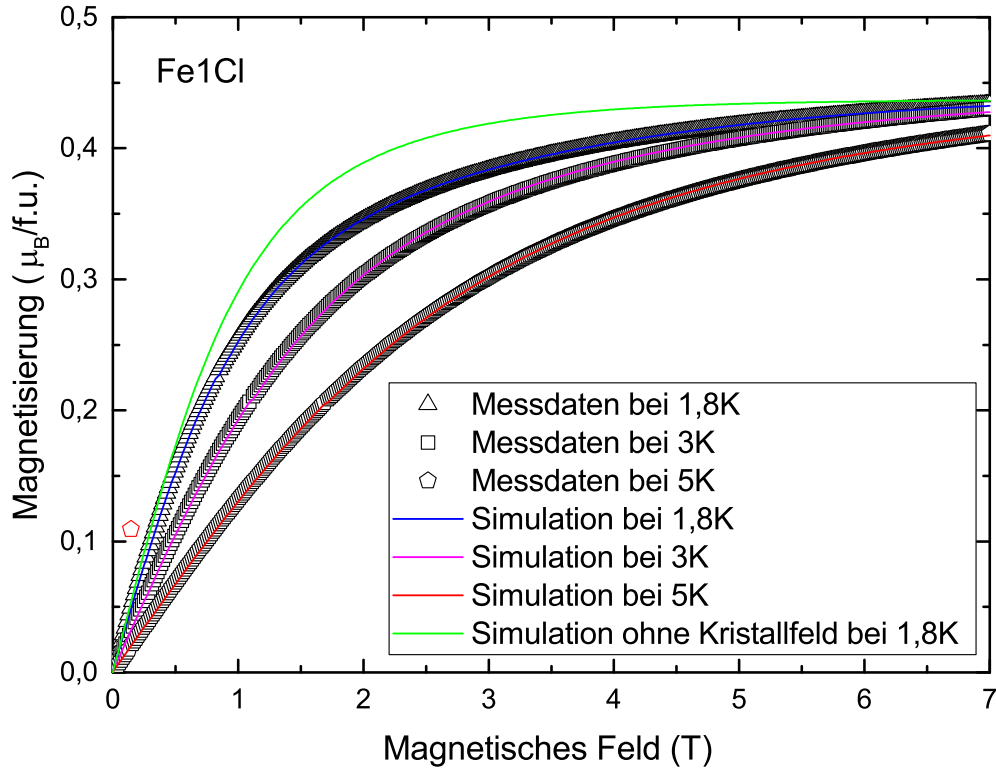


Abbildung 10: $M(B)$ -Verhalten von Fe1Cl bei verschiedenen Temperaturen. Die angepassten Modelle nach Gleichung (27) sind eingezeichnet, die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Da der *low-spin*-Zustand der Monomere zu $S = 0$ koppelt, müsste das magnetische Moment aus einer Kopplung mit dem Drehimpuls herrühren. Im Rahmen des *Spin-Hamiltonian*-Ansatzes wird allerdings wiederum angenommen, dass aufgrund von Auslöschung der Drehimpuls nur einen untergeordneten oder sogar vollständig verschwindenden Wert hat, weshalb im *low-spin*-Zustand somit das magnetische Moment verschwinden müsste. Da in Abbildung 10 aber eindeutig eine Magnetisierung beobachtbar ist, wird nun angenommen, dass die Fe^{2+} -Monomere einen *high-spin*-Zustand mit $S = 2$ einnehmen.

Weiterhin wird für die abschließende Konstruktion des Hamiltonians der Kristallfeldbeitrag für die Dimere vernachlässigt, weil im *high-spin*-Zustand eine Kopplung zu $L = 0$ vorliegt und im *low-spin*-Zustand $S = \frac{1}{2}$ ist, womit für *beide* Zustände im Vergleich zum Monomerbeitrag ein wesentlich geringerer Kristallfeldbeitrag zu erwarten wäre. Diese theoretische Vermutung deckt sich auch mit experimentellen Ergebnissen, siehe dazu [24], [25]. Damit wird der in Gleichung (9) konstruierte Hamiltonian weiter zu

$$\hat{H} = \mu_B g_{\text{Fe}^{2+}} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} + \sum_{i=1}^2 \mu_B g_{\text{Fe}^{3+}} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(i)} \mathbf{B} + J \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(1)} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{3+}}^{(2)} \quad (26)$$

vereinfacht. Es ist zu bemerken, dass hier vereinfachend $\mathbf{D}_M \equiv \mathbf{D}$ geschrieben wurde, sodass im weiteren Verlauf auch $D_M \equiv D$ und $E_M \equiv E$ verwendet wird.

Um nun zwischen dem *high-spin*- und *low-spin*-Zustand der Fe^{3+} -Dimerionen zu unterscheiden, werden Simulationen dieses Hamiltonians für beide Zustände durchgeführt, die in Abbildung 11 dargestellt sind.

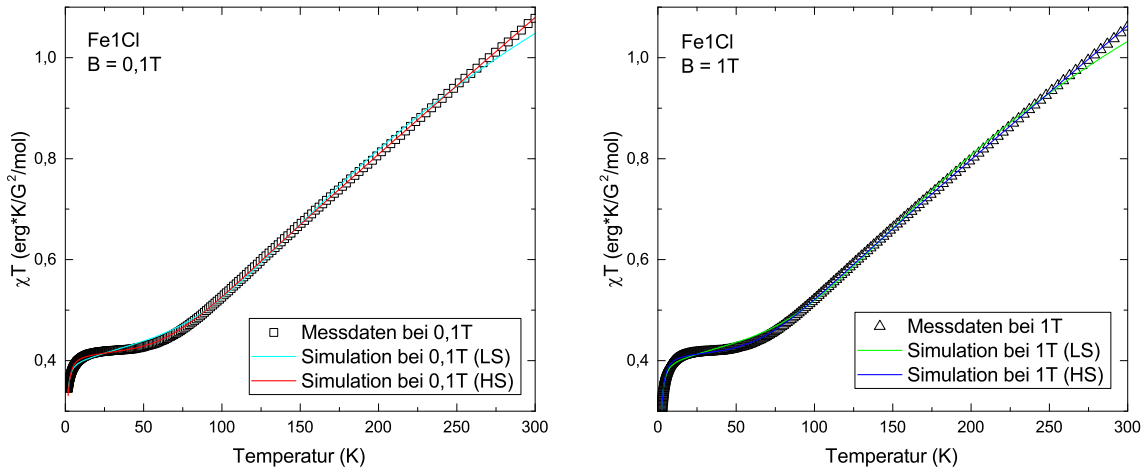


Abbildung 11: Links: Vergleich der Messdaten bei 0,1 T mit exemplarischen Simulationen für $S = \frac{1}{2}$ (low-spin/LS) und $S = \frac{5}{2}$ (high-spin/HS) der Dimerspins.
Rechts: Vergleich der Messdaten bei 1 T.

Es lässt sich erkennen, dass die *low-spin*-Simulation an mehreren Stellen sichtbar von den Messdaten abweicht. Für hohe Temperaturen ($T > 250$ K) ist ein Abflachen der *low-spin*-Suszeptibilität zu erkennen: In den Messdaten ist kein derartiges Verhalten erkennbar. Weiterhin ist bei niedrigen Temperaturen für die *low-spin*-Simulation kaum das Plateauverhalten der Messdaten erkennbar. Die *high-spin*-Simulation gibt das Verhalten bei hohen Temperaturen angemessen wieder, es ist *keine* Abnahme der Steigung erkennbar. Bei niedrigen Temperaturen ist für die *high-spin*-Simulation eine gute Übereinstimmung mit dem Verhalten erkennbar, dass nämlich erst ab 40 K ein wesentlicher Anstieg erkennbar wird.

Dies wird als Hinweis dafür betrachtet, dass unter der Annahme eines *high-spin*-Zustandes eine bessere Beschreibung der Daten gegeben ist.

Die Parameter des angepassten *high-spin*-Modells in Abbildung 11 nach Gleichung (26) sind in Tabelle 5 gezeigt. Die Kurven wurden simultan angepasst, wobei der temperaturunabhängige Beitrag χ_0 für beide Kurven ein freier Parameter war. Dass χ_0 für alle Kurven unabhängig

gewählt wird, stellt prinzipiell eine Überparametrisierung des angewendeten Modells dar, weil es die Darstellung einer temperaturabhängigen Fluktuation in χ_0 zwischen den einzelnen Messungen zulässt, für die prinzipiell aber ohne Weiteres keine Erklärung gegeben werden könnte. Tatsächlich wird χ_0 aus Gründen der Fitqualität unabhängig gewählt; im Vergleich ist typischerweise nur eine insignifikante Abweichung zwischen den χ_0 zu erwarten, wie es hier auch der Fall ist ($\sigma = 0,5$).

Tabelle 5: Funktionsparameter für die in Abbildung 11 dargestellten Simulationen zu Probe Fe1Cl1 auf Basis des Hamiltonians in Gleichung (26).

Parameter	Wert
n_M	10,2(3)%
n_D	72(3)%
D	2,69(29) K
J	316(12) K
$\chi_0^{(0,1T)}$	$0,38(7) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(1T)}$	$0,33(7) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

An die in Abbildung 10 dargestellten Magnetisierungsdaten lassen sich auch Simulationen anpassen, wobei eine weitere Vereinfachung des Hamiltonians vorgenommen wird: Aus den Parametern für den Dimerbeitrag in Tabelle 5, speziell J , lässt sich ableiten, dass die Dimere im Bereich $B = 0\text{--}7$ T und $T < 10$ K einen vernachlässigbaren Beitrag zur Magnetisierung verursachen (der simulierte Beitrag der Dimere bei $T = 1,8$ K liegt etwa 30 Größenordnungen unter dem der Monomere). Damit wird der Hamiltonian von Gleichung (26) ausgehend für die Simulation der $M(B)$ -Daten weiter zu

$$\hat{H} = \mu_B g_{\text{Fe}^{2+}} \hat{\mathbf{S}}_{\text{Fe}^{2+}} \mathbf{B} + D \left[\hat{S}_{\text{Fe}^{2+},z}^2 - \frac{1}{3} S_{\text{Fe}^{2+}} (S_{\text{Fe}^{2+}} + 1) \right] + E (\hat{S}_{\text{Fe}^{2+},x}^2 - \hat{S}_{\text{Fe}^{2+},y}^2) \quad (27)$$

vereinfacht. Hier wurde für den Kristallfeldbeitrag der Monomere die Form aus Gleichung (4) eingesetzt.

Für die Simulationen werden die für n_M und D bestimmten Werte in Tabelle 6 *nicht* übernommen oder fixiert, sondern nur zur Initialisierung des Anpassungsvorganges an die $M(B)$ -Daten verwendet. Mit diesem Vorgehen wird die Konvergenz des Anpassungsvorganges beschleunigt, die Anpassung erfolgt aber trotzdem ergebnisoffen.

Die resultierenden Simulationen auf Basis dieses Hamiltonians sind in Abbildung 10 gezeigt, die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Anpassungsparameter der Simulationen der $M(B)$ -Kurven in Abbildung 10 nach dem Hamiltonian in Gleichung (27).

Parameter	Wert
n_M	10,04(25)%
D	2,66(29) K
$\chi_0^{(1,8 \text{ K})}$	$0,8(4) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(3 \text{ K})}$	$0,7(6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(5 \text{ K})}$	$0,6(6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Zwischen den χ_0 liegt auch hier keine signifikante Abweichung vor. Weiterhin stimmen die Werte für n_M und D mit $\sigma = 0,4$ und $\sigma = 0,07$ überein. Ein signifikanter Wert für E wurde weder aus der Anpassung der χT -Simulation noch aus der $M(B)$ -Simulation gewonnen, sodass eine axiale Anisotropie angenommen wird.

Der für die Kopplungskonstante bestimmte Wert $J = 316(12)$ K entspricht der aus übriger Literatur [32, 33, 34] zu erwartenden Größenordnung ($J \sim 100$ K).

5.2.2. Fe₂Cl

Analog zum Verfahren für Fe₁Cl wurden erneut drei $M(B)$ -Messungen durchgeführt, deren Resultate in Abbildung 12 dargestellt sind. Wird der Verlauf der isothermen Magnetisierung für jede Temperatur unabhängig betrachtet, erscheint deren jeweiliges Bild zum Hamiltonian in Gleichung (27) qualitativ passend: Es ist jeweils ein initial linearer Anstieg ($0 \text{ T} \leq B < 1 \text{ T}$) zu beobachten, danach nimmt die Steigung in der Magnetisierung bei allen gemessenen Temperaturen stetig ab, bis bei $B = 7 \text{ T}$ für $T = 1,8 \text{ K}$, 3 K ein Sättigungsverhalten zu beobachten ist. Die Simulationen dieses Hamiltonians (Gleichung (27)) geben eine *jeweils* passende Beschreibung der Daten für die Temperaturen $T = 1,8 \text{ K}$, 3 K , 5 K , wie in Abbildung 12 auch zu erkennen ist. Allerdings ist das Verhalten der Sättigungsmagnetisierung ungewöhnlich: Bei $B \approx 5 \text{ T}$ schneidet die $1,8 \text{ K}$ -Kurve die 3 K -Kurve, sodass $M_{3 \text{ K}}(7 \text{ T}) > M_{1,8 \text{ K}}(7 \text{ T})$. Dies widerspricht der Erwartung, dass, gemäß Gleichung (27), bei steigender Temperatur prinzipiell eine sinkende Magnetisierung zu erwarten ist.

Wird die Sättigungsmagnetisierung mit $0,055(10) \frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ abgeschätzt[†], so ergibt sich ein Monomeranteil von $n_M = 1,20(20)\%$.

[†] Es werden nur die Magnetisierungsdaten für $T = 1,8 \text{ K}$, 3 K verwendet, da für $T = 5 \text{ K}$ noch *keine* Sättigung erreicht ist.

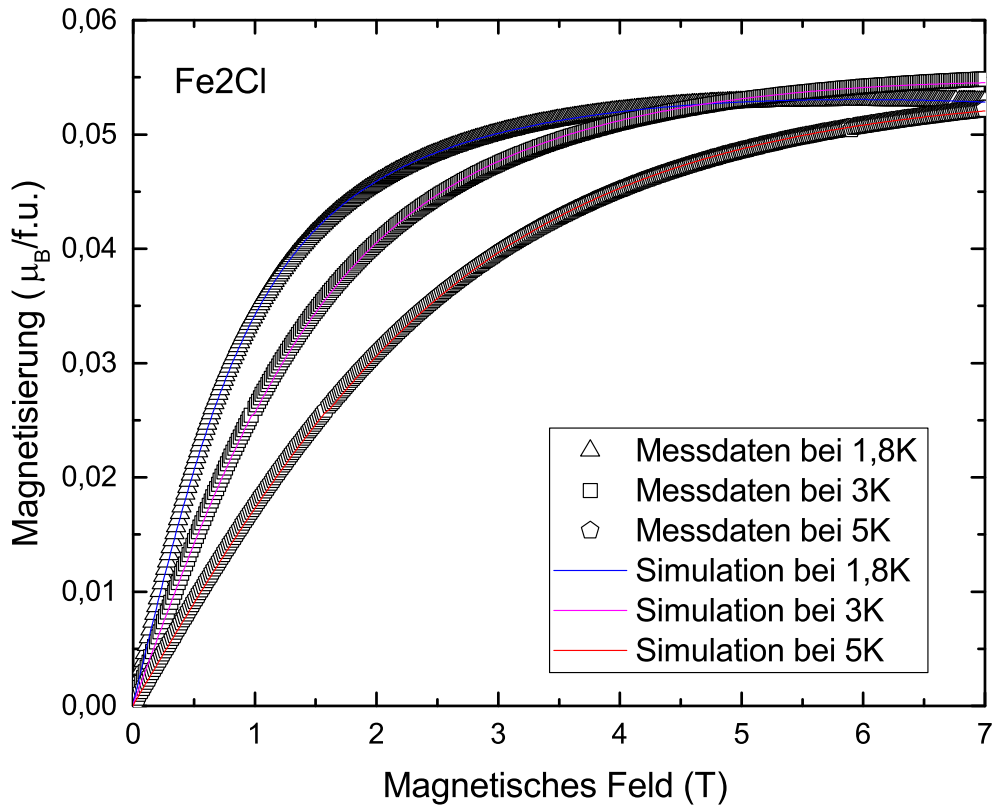


Abbildung 12: Daten der $M(B)$ -Messreihen der Probe Fe_2Cl mit angepassten Simulationen nach Gleichung (27), die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 7.

Die aus den $M(T)$ -Messungen für Fe_2Cl resultierenden Daten für χT sind in Abbildung 13 abgebildet. Bei niedrigen Temperaturen ($T < 50$ K) nimmt – nach dem initialen Anstieg – χT einen nahezu konstanten Wert an, was dem für die Monomere theoretisch zu erwartenden Verhalten entspricht. Die leichte, aber dennoch beobachtbare, lineare Abnahme für $10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ entspricht einem diamagnetischen Beitrag, wie er auch in den $M(B)$ -Messungen beobachtet wurde. Im Bereich $40 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$ geht χT zu einem augenscheinlich linearen Anstieg über, der bis zur Grenze des Messbereiches anhält. Der lineare Anstieg selbst entspricht dem auch für Fe_1Cl beobachteten Verhalten. In diesem Übergangsbereich ist eine anfangs stärkere Steigung erkennbar, die zwischenzeitlich ($T \approx 65 \text{ K}$) schwächer wird. Derartiges Verhalten ist mit dem vorliegenden Modell nicht erklärbar; ein Erklärungsansatz wäre ein Einschluss von Sauerstoff oder Stickstoff, da diese im Temperaturbereich $54 \text{ K} < T < 78 \text{ K}$ Phasenübergänge aufweisen.

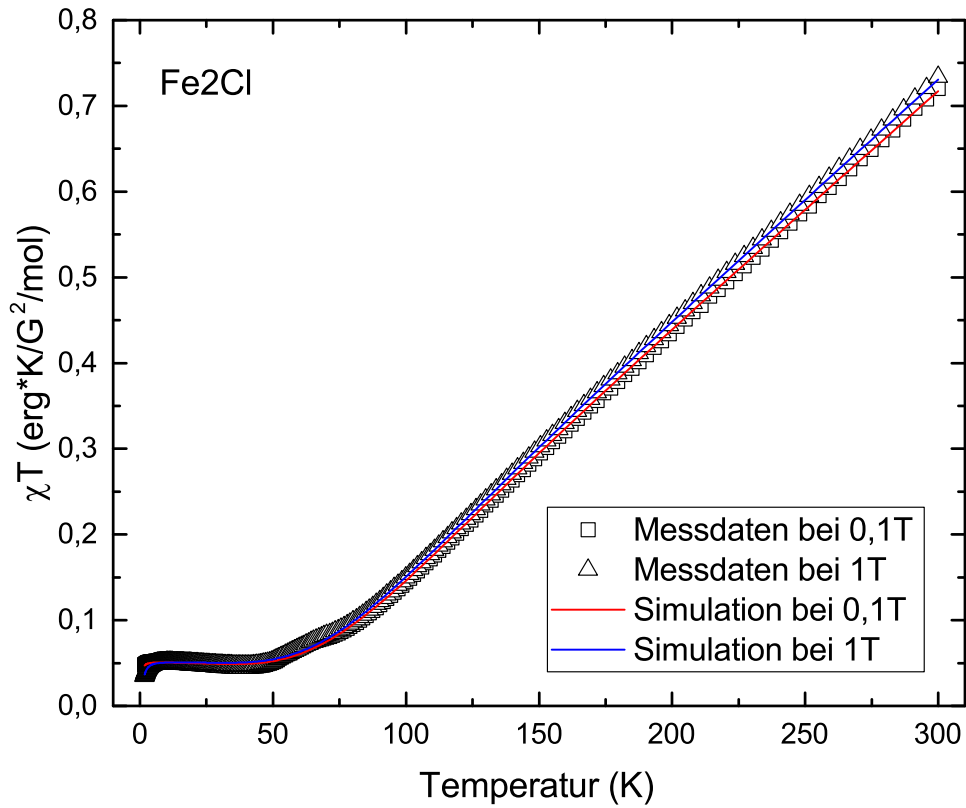


Abbildung 13: χT für die Probe Fe_2Cl auf Basis der $M(T)$ -Messreihen. Dazu Simulationen der Messdaten auf Basis des Hamiltonians in Gleichung (26) deren Parameter in Tabelle 8 aufgeführt sind.

Durch simultane Anpassung der Simulationen für die isotherme Magnetisierung (Gleichung (27)) nach zu Fe_1Cl analogem Muster ergeben sich die in Abbildung 12 gezeigten Kurven. Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 7 angegeben. Die Signifikanz der Abweichungen in den χ_0 lässt sich bestreiten ($\sigma \leq 2,9$), insbesondere weil ein so geringer Monomeranteil vorliegt. Nichtsdestotrotz erscheint eine Erklärung durch Messungenauigkeiten unangebracht, da es sich um ein über den gesamten Bereich 2–7 T ausgedehntes Verhalten handelt. Daher sind die Variationen in den χ_0 vermutlich mit dem eventuell hier nicht vollständig vernachlässigbaren Beitrag der Kapsel bzw. dem Probenhalter assoziiert: Der mit der Kapsel verbundene Beitrag könnte hier bis zu 4% an Fehler in der Magnetisierung verursachen. Dies würde insbesondere die Tatsache erklären, dass es sich hier offensichtlich um einen *systematischen* Fehler handelt, wie er sich in der anderen Schätzung von $\chi_0^{(1,8 \text{ K})}$ äußert, siehe Tabelle 7.

Tabelle 7: Parameter zu den $M(B)$ -Simulationen nach Gleichung (27), zu sehen in Abbildung 12 für Probe Fe2Cl.

Parameter	Wert
n_M	1,4(4)
D	2,37(24) K
$\chi_0^{(1,8 \text{ K})}$	$-0,62(5) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(3 \text{ K})}$	$-0,43(5) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(5 \text{ K})}$	$-0,42(5) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Es werden außerdem Simulationen (s. Glg. (26)) an die in Abbildung 13 gezeigten Daten simultan angepasst, sodass sich die ebenfalls in Abbildung 13 eingezeichneten Verläufe ergeben. Wie in Tabelle 8 erkennbar, sind hier keine relevanten Abweichungen in den χ_0 für die verschiedenen Magnetfelder erkennbar ($\sigma = 0,7$ zwischen $\chi_0^{(0,1 \text{ T})}$ und $\chi_0^{(1 \text{ T})}$). Weiterhin ist auch bemerkbar, dass, vermutlich aufgrund des allgemein geringen Monomerbeitrages, kein signifikanter Wert für den Anisotropieparameter D der Monomere bestimmt wird, weshalb dieser Messwert für den späteren Vergleich auch nicht in Betracht gezogen wird.

Tabelle 8: Zu den χT -Simulationen der Messdaten in Abbildung 13 gehörige Parameter (Probe Fe2Cl).

Parameter	Wert
n_M	1,3(3)%
n_D	88(4)%
D	1,4(1,4) K
J	312(10) K
$\chi_0^{(0,1 \text{ T})}$	$-10(6) \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(1 \text{ T})}$	$-5(4) \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Der ermittelte Wert für n_M ist in guter ($\sigma = 0,2$) Übereinstimmung mit dem aus der $M(B)$ -Messung bestimmten, siehe Tabelle 7.

Insofern Fe1Cl und Fe2Cl strukturell identisch sein sollten, entspricht die nur insignifikante Abweichung zwischen den bestimmten Kopplungskonstanten ($\sigma = 0,26$, s. Tab. 5 und 8) der Erwartung.

Weiterhin stimmen auch die Anisotropieparameter D zwischen beiden Proben (Fe1Cl: Tabellen 6, 5; Fe2Cl: Tabelle 7) überein ($\sigma = 1,1$).

Schließlich lässt sich auch beobachten, dass der Monomeranteil der Probe Fe2Cl im Vergleich mit Fe1Cl wesentlich vermindert ist, wohingegen der Dimeranteil wesentlich höher ausfällt.

Außerdem fällt auch der nicht signifikant magnetische Teil der Probe Fe_2Cl mit nur 11(4)% (bezogen auf die molare Masse) besser aus als für Fe_1Cl (18(3)%). Dies ist mit Unterschieden in der Synthese zu begründen, allerdings lässt sich auf Basis der gegebenen Informationen dieser Unterschied nicht näher ausführen.

5.2.3. Fe_3Br

Die für Probe Fe_3Br durchgeführten isothermen Magnetisierungsmessungen sind in Abbildung 14 abgebildet. Es ist ein Verhalten in Übereinstimmung mit dem für Fe_1Cl beobachteten Verhalten zu erkennen, wobei sich die zu $T = 1,8 \text{ K}$ und $T = 3 \text{ K}$ gehörigen Kurven bei $B = 7 \text{ T}$ nahezu in Sättigung befinden. Es lässt sich $M_s \approx 2,5 \frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ ablesen, was einem Monomeranteil von 54% entspricht.

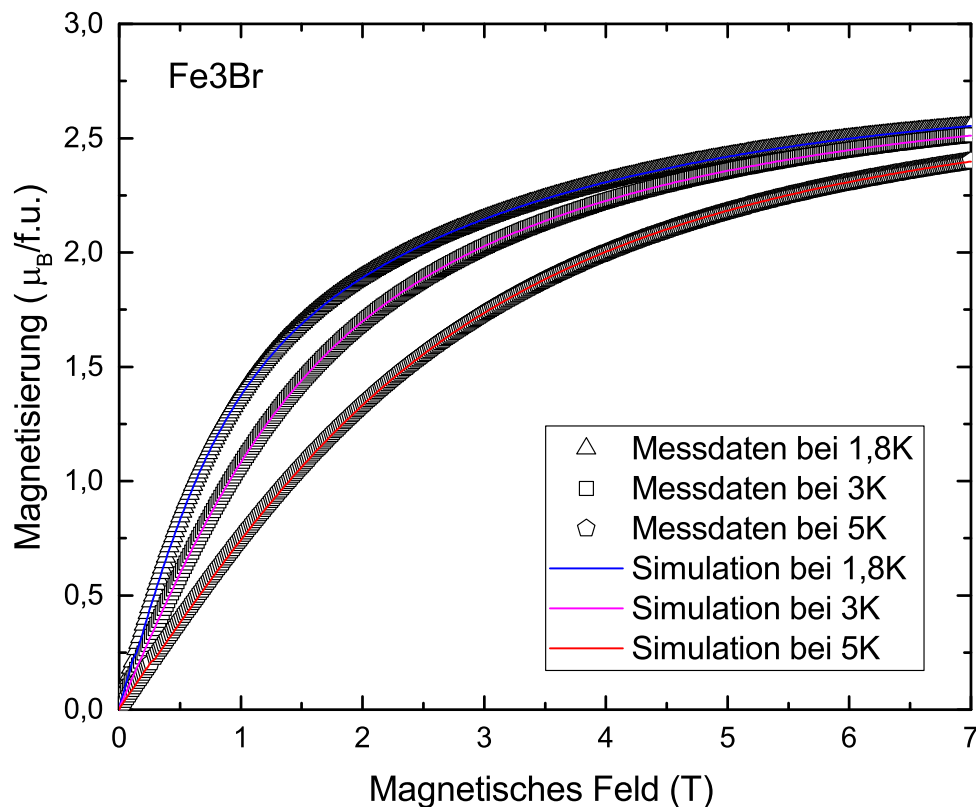


Abbildung 14: Gemessene $M(B)$ -Kurven mit zugehörigen Simulationen für Fe_3Br . Simulationen nach Gleichung (27) mit den zugehörigen Parametern in Tabelle 9 sind auch eingezeichnet.

χT auf Basis der $M(T)$ -Messungen nach Gleichung (25) ist in Abbildung 15 dargestellt. Wie auch bei Fe_1Cl , ist für $T \rightarrow 0$ ein steiler Abfall von χT zum Nullpunkt hin zu erkennen. Es ist erneut

ein Bereich mit nur schwach zunehmendem χT zu erkennen ($25 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$). Ab etwa 100 K stellt sich für 0,1 T und 1 T wieder ein lineares Wachstum in χT ein, allerdings divergieren die gemessenen Verläufe signifikant.

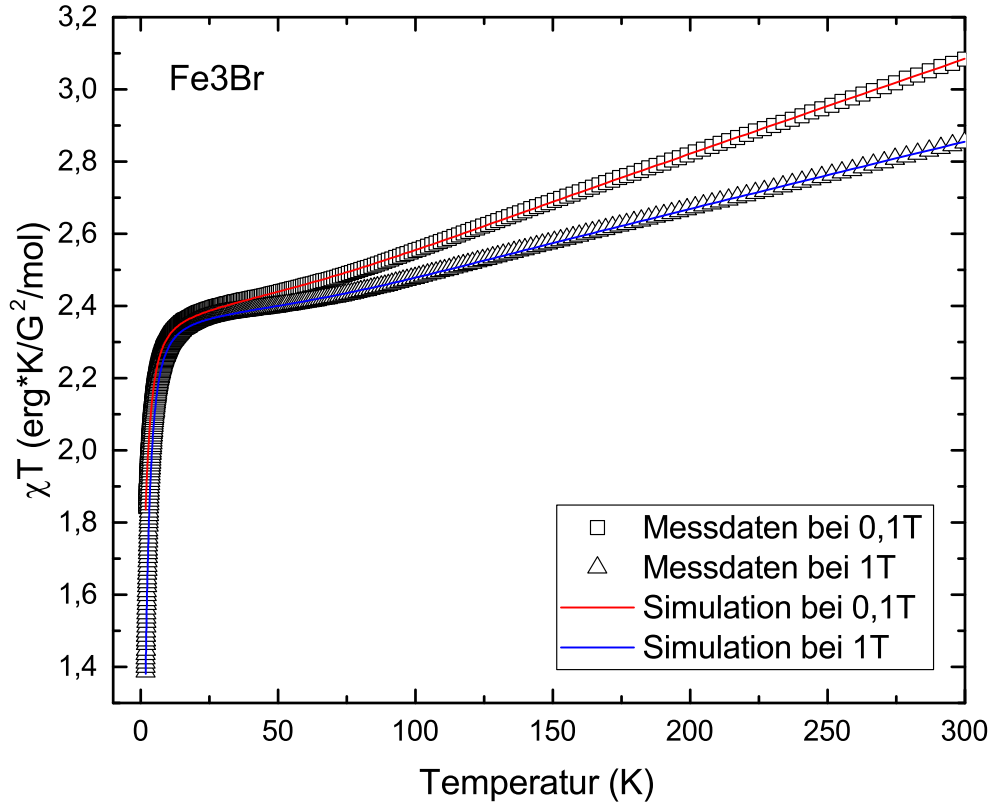


Abbildung 15: Zu Fe_3Br gehörige χT -Messreihen mit Simulationen auf Basis von Gleichung (26). Die Parameter der Simulationen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Es werden Simulationen für die isotherme Magnetisierung und χT durchgeführt. Dazu werden wieder die in Gleichungen (27) und (26) gegebenen Vereinfachungen verwendet, die Resultate sind in Abbildungen 14 und 15 dargestellt. Die resultierenden Parameter sind in Tabellen 9 und 10 aufgeführt.

Bei den Parametern für die Simulationen der isothermen Magnetisierung (s. Tab. 9) liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den χ_0 vor, wobei sich aufgrund des hohen Monomergehaltes bzw. der resultierenden Signalstärke und entsprechender relativer Fehler von 2% in der Magnetisierung auch große Toleranzen für die χ_0 ergeben. Weiterhin ist neben D auch ein signifikanter Wert für E nötig, um eine angemessene Beschreibung der Daten zu erreichen. Gemäß Gleichung (6) gilt $\frac{E}{D} = 0,33(10) \leq \frac{1}{3}$. Es lässt sich erkennen, dass eine maximal rhombische Symmetrie

vorliegt, da $0,33 \approx \frac{1}{3}$.

Tabelle 9: Parameter der in Abbildung 14 dargestellten Simulationen auf Basis des Hamiltonians in Gleichung (27).

Parameter	Wert
n_M	59,0(1,4)%
D	2,60(26) K
E	0,85(24) K
$\chi_0^{(1,8 \text{ K})}$	$0,3(1,4) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(3 \text{ K})}$	$-0,7(2,0) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(5 \text{ K})}$	$-1,3(1,9) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Die Abweichungen in χ_0 zwischen den Messungen bei 0,1 T und 1 T werden nach simultaner Anpassung der χT -Simulationen (s. Tab. 10) durch signifikant verschiedene χ_0 -Werte ($\sigma \approx 4$) dargestellt. Insofern die beiden Messungen nur durch die jeweilige Magnetfeldstärke unterschieden werden, müssen die χ_0 also mit der Feldstärke variieren.

Tabelle 10: Angepasste Parameter der χT -Simulationen in Abbildung 15 auf Basis des Hamiltonians in Gleichung (27).

Parameter	Wert
n_M	61,3(1,3)%
n_D	27,5(2,6)%
D	2,9(3) K
E	0,91(24) K
J	350(40) K
$\chi_{0,1}$	$1,80(14) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_{0,2}$	$1,04(13) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Die Simulation des χT -Verlaufes der Probe für $T < 50$ K gelingt gut und stimmt auch zwischen beiden Feldstärken überein. Für $T > 50$ K entsprechen die Simulationen auch dem Verlauf bei der jeweiligen Feldstärke. Daher scheint die Annahme angebracht, dass das unterschiedliche Verhalten in χT zumindest nicht durch einen fundamental fehlerhaften Modellierungsansatz gegeben ist, sondern dass die Annahme eines *nicht* magnetfeldunabhängigen χ_0 angemessen ist. Mittels der vorliegenden Daten ist eine nähere Untersuchung dessen, was die Unterschiede in χ_0 begründet, nicht möglich; da außerdem der Unterschied offensichtlich systematischer Natur ist, müssen beide Werte für χ_0 als unbegründbar abgetan werden.

Der für n_M bestimmte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem aus der $M(B)$ -Messung bestimmten ($\sigma = 1, 2$), womit sich $n_M + n_D = 87, 7(2, 8)\%$ ergibt. Folglich stimmen n_M und n_D mit der Erwartung überein.

Weiterhin sind auch D und E (s. Tab. 10) in guter Übereinstimmung ($\sigma = 0, 7$ bzw. $\sigma = 0, 14$) mit den Ergebnissen der Analyse der $M(B)$ -Messung. Hier ergibt sich $\frac{E}{D} = 0, 32(9) < \frac{1}{3}$. Hiermit wird also die auch aus den Parametern des $M(B)$ -Modells bestimmte rhombische Anisotropie bestätigt.

Auffällig ist hier der große Fehler in J ($> 10\%$). Dieser ist in dem vergleichsweise niedrigen Dimmeranteil begründet, wodurch Variationen in J einen zum Gesamtsignal relativ schwachen Beitrag leisten, weshalb sich eine derart große Schätzung des Fehlers ergibt.

Nichtsdestotrotz entspricht auch hier der gemessene Wert für J der Beobachtung, dass bei 300 K für die Probe noch nicht das Curie-Grenzverhalten erreicht ist, sodass $J > 300$ K zu erwarten ist.

5.2.4. Fe₄Br

Die Daten der drei Messungen der isothermen Magnetisierung bei $T = 1, 8$ K, 3 K, 5 K sind in Abbildung 16 gezeigt. Im Bereich $0 \text{ T} \leq B \leq 1 \text{ T}$ ist ein lineares Wachstum von $M(0 \text{ T}) = 0 \frac{\mu_B}{\text{f.u.}}$ erkennbar. Danach nimmt die Steigung der Magnetisierung bis zu $B = 7 \text{ T}$ bei allen drei Messungen stetig ab.

Ähnlich zur Probe Fe₂Cl (s. Abb. 12) ist die Reihenfolge der Sättigungsmagnetisierungen ungewöhnlich, die Magnetisierung bei $T = 1, 8$ K schneidet beide anderen Kurven ($T = 3 \text{ K}$ und $T = 5 \text{ K}$). Es ist also auch eine signifikante Variation der χ_0 mit der Temperatur erkennbar; analog zur Diskussion für Fe₂Cl wird dieses Verhalten mit dem kleinen Monomeranteil bzw. der daraus resultierenden kleinen Sättigungsmagnetisierung begründet. Allerdings ist zu beachten, dass dieses Verhalten sowohl bei Fe₂Cl als auch Fe₄Br zu beobachten ist, was ein Indiz ist, dass es sich um eine nicht hinreichend dargestellte Temperaturabhängigkeit der χ_0 handelt.

Davon abgesehen ist wieder ein linearer Anstieg von $B = 0 \text{ T}$ bis $B \approx 1 \text{ T}$ zu sehen, danach nimmt die Steigung aller Magnetisierungen ab, wobei die zu $T = 1, 8 \text{ K}$ derart stark abnimmt, dass bei $B = 7 \text{ T}$ kaum Steigung zu erkennen ist. Für $T = 3 \text{ K}, 5 \text{ K}$ ist für $B = 7 \text{ T}$ eine lineare Zunahme erkennbar.

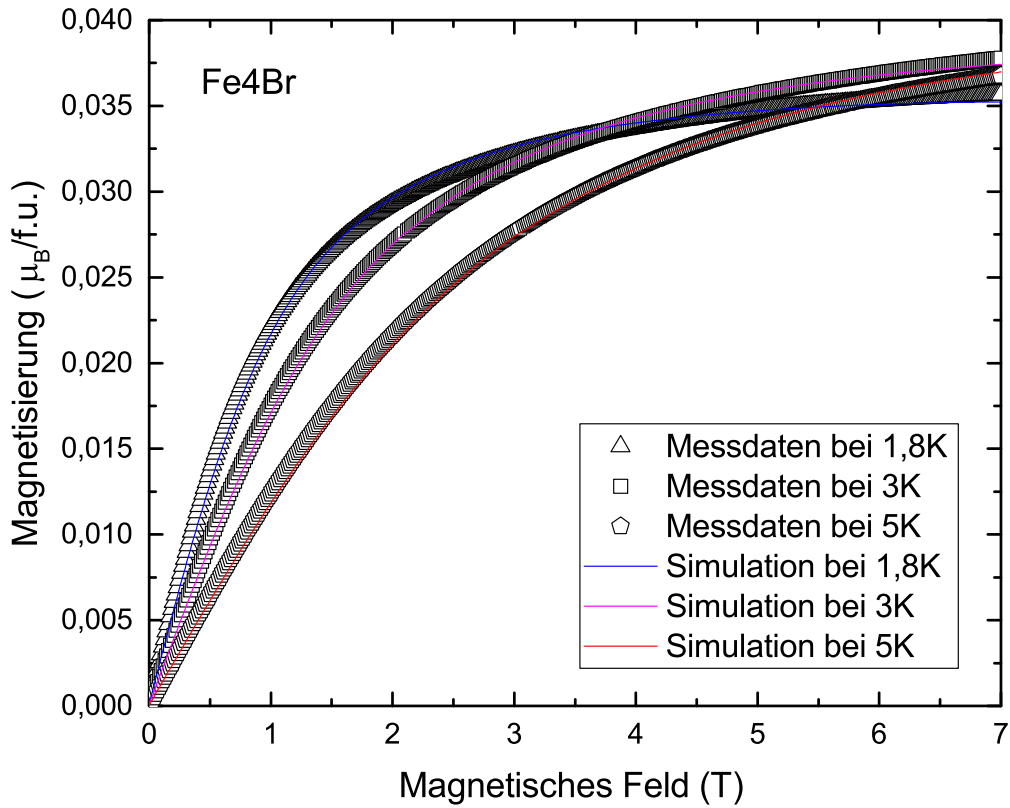


Abbildung 16: $M(B)$ -Messdaten für die Probe Fe_4Br mit zugehörigen Simulationen nach Gleichung (27). Die Simulationsparameter sind in Tabelle 12 gegeben.

In Abbildung 17 sind die χT -Werte aus den $M(T)$ -Messungen an Fe_4Br dargestellt. Auch hier ist erkennbar, dass ein extrem geringer Monomeranteil vorliegt, da sich das Plateau im Bereich $10 \text{ K} < T < 30 \text{ K}$ bei $\chi T \approx 0,05 \frac{\text{erg} \cdot \text{K}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$ befindet, was etwa der Höhe des Plateaus für Fe_2Cl (Abbildung 13) entspricht. Analog zu Fe_2Cl ist im Bereich des Plateaus eine schwache lineare Abnahme mit steigendem T erkennbar. Darauf folgt erneut ein Übergang im Bereich $40 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$ zu einem linearen Anstieg. In diesem Übergangsbereich ist ein initial überhöhter Anstieg mit darauffolgend abgeschwächtem Anstieg erkennbar. Diese beiden Merkmale (lineare Abnahme im Plateau und Fluktuation im Übergang) treten also sowohl bei Fe_2Cl als auch bei Fe_4Br auf. Weiterhin wird eine Anomalie in χ für $45 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ bei Ra_3Ant beobachtet, siehe dazu Abbildung 22 und den Überblick über die Analyse der Probe im Anhang. Vor diesem Hintergrund wird das χT -Verhalten bei $40 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$ für die Proben Fe_2Cl und Fe_4Br als von den Eisendimeren unabhängig betrachtet. Die für Fe_2Cl gegebene Erklärung eines Phasenübergangs, etwa für Sauerstoff, erscheint daher plausibel, weil dies für Ra_3Ant natürlich

auch möglich wäre.

Der beobachtete lineare Anstieg für $T > 100$ K entspricht dem Verhalten, wie es für $J > 300$ K (gemäß der für Fe_3Br ermittelten Kopplungskonstante) zu erwarten ist, und den übrigen Beobachtungen für Fe_1Cl und Fe_2Cl .

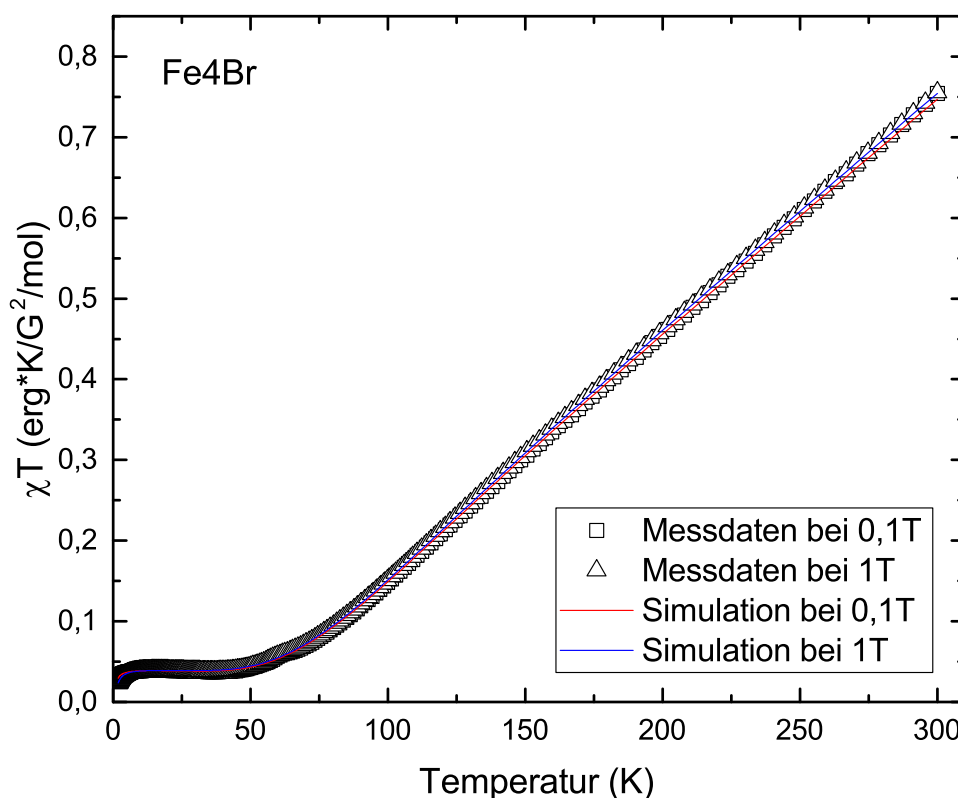


Abbildung 17: χT -Messreihen der Probe Fe_4Br mit Simulationen nach Gleichung (26); die zugehörigen Parameter finden sich in Tabelle 11.

Die χT -Messdaten (s. Abb. 17) lassen sich bis auf das oben beschriebene Verhalten bei $40 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$ gut mittels Simulationen des Hamiltonians in Gleichung (26) beschreiben, die resultierenden Parameter sind in Tabelle 11 aufgeführt, die χT -Kurven sind in Abbildung 17 eingezeichnet. Für $\chi_0^{(0,1 \text{ T})}$ und $\chi_0^{(1 \text{ T})}$ wird keine signifikante Abweichung ($\sigma = 0,20$) ermittelt, wie es zu erwarten ist.

Der für den axialen Anisotropieparameter D ermittelte Wert ist aufgrund des geringen Monomeranteils ($n_M = 1,02(18)\%$) mit einer großen Ungenauigkeit behaftet, für den transversalen Anisotropieparameter E wurde kein signifikanter Wert ermittelt.

Der für die Kopplungskonstante bestimmte Wert entspricht der qualitativen Erwartung ($J \geq 300$ K) und ist in guter Übereinstimmung ($\sigma = 1,2$) mit dem für Fe_3Br bestimmten, siehe Tabelle 10. Aufgrund der wesentlich größeren Ungenauigkeit des Wertes für Fe_3Br ist allerdings das hier gewonnene Ergebnis von wesentlicher Wichtigkeit, um einen *genaueren* Wert für J zu bestimmen.

Tabelle 11: Angepasste Parameter für die Simulationen der Messergebnisse der Probe Fe_4Br in Abbildung 17 nach Gleichung (26).

Parameter	Wert
n_{M}	1,02(18)%
n_{D}	88(3)%
D	3,7(1,7) K
J	300(7) K
$\chi_0^{(0,1\text{ T})}$	$-7(7) \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(1\text{ T})}$	$-5(7) \cdot 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Weiterhin wurden auch an die $M(B)$ -Messdaten (s. Abb. 16) Simulationen des Hamiltonians nach Gleichung (27) angepasst, die resultierenden Parameter sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Die theoretische Beschreibung mittels unabhängiger χ_0 und simultanem Anpassen der Funktionen gelingt gut, wie Abbildung 16 zu entnehmen ist. Speziell die qualitative Beobachtung (wesentlich erhöhtes χ_0 für $T = 1,8$ K, konsistentes Verhalten für $T = 3$ K, 5 K) spiegelt sich gut in den Parametern (Tab. 12) wider.

Der für den Anisotropieparameter D ermittelte Wert weicht nur insignifikant von dem aus den χT -Simulationen ermittelten Wert (s. Tab. 11) ab ($\sigma = 0,24$), ist aber von wesentlich höherer Genauigkeit.

Auch für den für n_{M} bestimmten Wert ergibt sich eine gute Übereinstimmung ($\sigma = 0,06$), womit $n_{\text{M}} + n_{\text{D}} = 89(3)\%$ der Probe durch Monomer- oder Dimeranteile gegeben sind.

Tabelle 12: Zu den Simulationen der $M(B)$ -Messungen der Probe Fe_4Br in Abbildung 16 gehörige Parameter.

Parameter	Wert
n_M	1,0(3)%
D	3,4(5) K
$\chi_0^{(1,8 \text{ K})}$	$-0,41(8) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(3 \text{ K})}$	$-0,21(6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$
$\chi_0^{(5 \text{ K})}$	$-0,12(4) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Der Vergleich der in Tabellen 11 und 12 aufgeführten Parameter mit denen, die für die theoretisch strukturell identische Probe Fe_3Br ermittelt wurden (s. Tabellen 9, 10), ergibt, dass für Fe_4Br ein wesentlich größerer Dimeranteil ermittelt wurde, was auch dem Ergebnis des Vergleiches der Proben $\text{Fe}_1\text{Cl}/\text{Fe}_2\text{Cl}$ entspricht. Weiterhin entspricht der für die Anisotropie der Monomere bestimmte Parameter D für Fe_4Br auch dem für Fe_3Br , allerdings wurde für Fe_4Br *kein* signifikanter Wert für E ermittelt. Vor dem Hintergrund des sehr niedrigen Monomeranteils für Fe_4Br ($n_M = 1,0(3)\%$) erscheint es allerdings plausibel, dass der Parameter E schlicht keinen im Rahmen der Messgenauigkeit signifikanten Beitrag zum Magnetisierungs- bzw. Suszeptibilitätsverhalten ergäbe, weshalb der für Fe_3Br ermittelte Wert ($E = 0,88(5)$ K, s. Tabellen 9, 10) als der für diese *Struktur*, d.h. für die mit Bromliganden versehenen mononuklearen Komplexe, relevante betrachtet wird.

Für die Kopplungskonstante ist der mittels der Messungen an Fe_3Br bestimmte Wert (s. Tab. 10) mit einem wesentlich höheren Fehler behaftet, stimmt aber, wie erwähnt, gut mit dem für Fe_4Br (s. Tab. 11) überein. Aufgrund der wesentlich verminderten Genauigkeit der ermittelten Kopplungskonstante für Fe_3Br wird der für Fe_4Br ermittelte Wert als relevant erachtet.

5.2.5. Zusammenfassung der Analysen der Eisen-Bispidin-Komplexe

Aus den Werten in Tabellen 6 bis 11 wird der Überblick über die aus den Simulationen ermittelten Parameter in Tabelle 13 zusammengeführt. Hierfür wird für n_M und D immer der Mittelwert der jeweiligen Parameter der Simulationen der isothermen Magnetisierung oder der statischen Suszeptibilität verwendet. Für χ_0 werden jeweils auch Mittelwerte angegeben, wobei dazwischen unterschieden wird, ob sich der jeweilige Wert aus den χT - oder $M(B)$ -Simulationen ergibt.

Tabelle 13: Parameter der Simulationen der an den Fe-Bispidin-Komplexen Fe1Cl, Fe3Br, Fe2Cl, Fe4Br gemessenen Daten. Zusammengesetzt aus den Werten in Tabellen 6 bis 12.

Probe	n_M [%]	n_D [%]	D [K]	E [K]	J [K]	$\chi_0^{(M(B))}$ [$\frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$]	$\chi_0^{(\gamma T)}$ [$\frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$]
Fe1Cl	10,2(3)	72(3)	2,68(15)	—	316(12)	$0,7(4) \cdot 10^{-3}$	$0,36(3) \cdot 10^{-3}$
Fe2Cl	1,4(3)	88(4)	2,37(24)	—	312(10)	$-0,49(9) \cdot 10^{-3}$	$-8(3) \cdot 10^{-5}$
Fe3Br	60,2(1,1)	27,5(2,6)	2,75(15)	0,88(5)	350(40)	$-0,6(7) \cdot 10^{-3}$	—
Fe4Br	1,0(3)	88(3)	3,55(21)	—	300(7)	$-0,24(12) \cdot 10^{-3}$	$-6(7) \cdot 10^{-5}$

Werden die mikroskopischen magnetischen Parameter der einzelnen Proben, zusammengefasst in Tabelle 13, verglichen, so lässt sich erkennen, dass die Kopplungskonstanten J alle in der gleichen Größenordnung liegen: $J \sim 300$ K. Diese Größenordnung entspricht, wie etwa aus [32, 33, 34] zu entnehmen ist, den in anderweitiger Literatur gängigen Werten für die Kopplungskonstante in ähnlichen dinuklearen Eisenkomplexen. Für Fe3Br ist zwar eine scheinbar wesentliche Abweichung in J erkennbar, diese ist aber aufgrund des größeren Fehlers von vernachlässigbarer Signifikanz ($\sigma = 1,2$). Damit sind speziell auch die strukturell zu erwartenden Übereinstimmungen (in den Parametern D , E und J), für Fe1Cl und Fe2Cl bzw. Fe3Br und Fe4Br, gegeben.

Werden jeweils die Kopplungskonstanten der beiden als strukturell identisch erwarteten Proben durch Mittelung zu $J_{\text{Br}} = 300(7)$ K und $J_{\text{Cl}} = 314(10)$ K ermittelt, so ergibt sich $\frac{J_{\text{Br}}}{J_{\text{Cl}}} = 0,96(4)$. Damit lässt sich eine leicht erhöhte Kopplungskonstante J für die Cl-Komplexe vermuten. Insofern die Orbitalstruktur bei Chlor oder Brom funktional keinen Einfluss ausüben sollte (Chlor hat die elektronische Konfiguration $[\text{Ne}]3s^23p^5$, Brom $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$), ist die auffällige Differenz beider Liganden die Elektronegativität. Außerdem weist Brom eine höhere radiale Ausdehnung auf als Chlor. Weshalb allerdings die *erhöhte* Elektronegativität des Chlors oder die *größere* radiale Ausdehnung des Broms zu einer *erhöhten* Kopplungskonstanten beitragen sollte, ist auf Basis der vorliegenden Daten nicht ersichtlich. Es wären weitere Messungen nötig, um diese Fragen zu klären, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist.

An dieser Stelle lassen sich nun auch die Beiträge zu den Kopplungskonstanten betrachten. Aus [35] lässt sich der direkte Abstand beider Eisenionen zu $r = 2,714(2)$ Å entnehmen. Anhand von Gleichung (10) ergibt sich damit (mit $\mu_1 = \mu_2 = 6,1\mu_B$ nach [18] und $S_1 = S_2 = \frac{5}{2}$ für Gleichung (7), also ein *high-spin*-Zustand) für den Dipol-Dipol-Beitrag zur Gesamtwechselwirkungsstärke $J_{\text{dip}} \leq 0,2889(6)$ K, falls angenommen wird, dass μ_1 und μ_2 parallel zu $\hat{r}$ stehen. Dies ist nur ein kleiner Bruchteil der gemessenen Gesamtwechselwirkungsstärken J .

Um den möglichen Beitrag einer Superaustauschwechselwirkung abzuschätzen, wird Gleichung (11) verwendet. Für die Hälfte des kürzesten Austauschpfades wird eine Schätzung von $P = 1,84(4) \text{ \AA}$ verwendet (hierfür wird der kleinere Eisenionenabstand entlang der μ -oxo-Verbrückung aus [35] mit einer wesentlich vergrößerten Fehlerschätzung verwendet, um dieser willkürlichen Wahl Rechnung zu tragen). Damit ergibt sich eine geschätzte Superaustauschwechselwirkungsstärke von $J_{\text{sup}} = 90(50) \text{ K}$. Dies deutet darauf hin, dass der Superaustausch die wesentliche magnetische Wechselwirkung zwischen den Eisenionen ist.

Die ermittelten Werte für die axialen Anisotropieparameter D entsprechen in ihrer Größenordnung den aus anderer Literatur bekannten Werten für mononukleare Eisenkomplexe, siehe dazu [24] und [25]. In den Werten für den Anisotropieparameter D der Monomere lässt sich prinzipiell ein Trend zwischen den Cl- und Br-Proben vermuten, dass nämlich für die Cl-Proben ein niedrigerer Anisotropieparameter vorliegt als für die Br-Proben ($D_{\text{Cl}} = 2,53(16) \text{ K}$, $D_{\text{Br}} = 3,2(4) \text{ K}$, jeweils durch Mittelung über beide Cl- bzw. Br-Proben ermittelt, womit $\frac{D_{\text{Cl}}}{D_{\text{Br}}} = 0,79(11)$). Aufgrund der geringen Signifikanz der Abweichungen, die für die Proben Fe_2Cl und Fe_4Br wohl auch insbesondere mit dem geringen Monomeranteil zu tun hat, lässt sich aber keine belastbare Aussage treffen. Erneut kämen als ausschlaggebende Unterschiede zwischen den Proben die Halogenliganden Cl bzw. Br in Betracht. Auch hier wäre die Elektronegativität die wesentliche Größe, zwischen der sich die Rolle der Liganden unterscheiden sollte, eine *höhere* Elektronegativität zieht hier also einen *niedrigeren* Wert für D nach sich. Eine möglicher Ansatz zur Erklärung dieser Beobachtung wäre, dass durch die höhere Elektronegativität das Gesamtligandenfeld isotroper wird. Insofern die Stickstoffatome des Bispidinliganden eine zu Chlor vergleichbare Elektronegativität aufweisen und diese *höher* ist als die der Bromliganden, erscheint dies auch plausibel.

Für den transversalen Anisotropieparameter E ist auffällig, dass nur bei Fe_3Br ein signifikanter Wert gemessen wird. Bei Fe_4Br , wofür vollständige strukturelle Gleichheit mit Fe_3Br angenommen wird, wird auch *kein* signifikanter Wert für E festgestellt, wobei dies durch den geringen Monomeranteil begründet wird. Daher lässt sich möglicherweise auch das Fehlen eines Wertes für E bei Fe_1Cl und Fe_2Cl mit dem zu niedrigen Monomeranteil begründen; zumindest lässt sich eine rhombische Anisotropie auf Basis der Anisotropieparameter in Tabelle 13 auch für Fe_1Cl und Fe_2Cl nicht ausschließen.

Die stark rhombische Anisotropie der Monomere, wie bei Fe_3Br bestimmt, lässt sich mit der Struktur der Moleküle, siehe Abbildung 1, verbinden. Eine Begründung dieser Anisotropie könnten die Halogenliganden (Cl bzw. Br) sein. Die Orbitale des Stickstoff sind halb besetzt, sodass nur ein schwacher Einfluss auf $\mathbf{D}$ für das zentrale Eisenatom zu erwarten wäre. Hingegen liegt für die beiden Halogenliganden ein fast voll besetztes p -Orbital vor, womit diese wesentlichen

Einfluss auf D ausüben könnten. Weiterhin liegen die beiden Halogenliganden, wie in Abbildung 1 erkennbar, *nicht* einander gegenüber, sodass diese im Speziellen auch ein nichtverschwindendes E verursachen können. Folglich ist die beobachtete rhombische Anisotropie auf Basis der Molekülgeometrie durchaus plausibel.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels SQUID-Magnetometrie die magnetischen Eigenschaften gekoppelter Spinsysteme, eines Diradikaldimers und dinuklearer Eisenkomplexe, untersucht. Hierzu wurden Messungen der isothermen Magnetisierung und der statischen magnetischen Suszeptibilität der verschiedenen Proben durchgeführt und analysiert.

Es wurde eine Radikaldimerprobe (Biindenodiazatetracen) untersucht. Zur Analyse der Diradikaldimerprobe wurden direkte Funktionsanpassungen auf Basis des Bleaney-Bowers-Modells an die statische magnetische Suszeptibilität verwendet. Damit wurde eine gute Beschreibung der Daten erreicht; es wurde auf die Präsenz antiferromagnetischer Diradikale mit einer Kopplungskonstante von $J = 124(5)$ K geschlossen.

Neben den Diradikalen wurde eine wesentliche Verunreinigung durch magnetische Monoradikale, die als Nebenprodukt der Synthese anfallen, gefunden (5,4(9)% der Probe), außerdem wurde ein Anteil der Probe von 74,8(1,7)% identifiziert, der kein signifikantes magnetisches Verhalten zeigt. Folglich wurde ein Anteil von 19,8(1,5)% den Diradikaldimeren zugeordnet. Auf dieser Basis wird vermutet, dass der nicht-magnetische Teil der Probe möglicherweise aus der nicht oxidierten Vorstufe bestehen könnte, allerdings ist hier nicht absehbar, *weshalb* die Vorstufe einen derart großen Teil der Probe ausmachen sollte.

Der Vergleich der ermittelten Kopplungskonstante der Diradikale mit Diradikalen ähnlicher Struktur ergab gute Übereinstimmungen in den Kopplungskonstanten. Auch in der weiteren Literatur sind Kopplungen dieser Größenordnung ($J \sim 100$ K) für Diradikale belegt.

Nichtsdestotrotz ist die beobachtete antiferromagnetische Kopplung im weiteren Vergleich mit anderen aus der Literatur bekannten Diradikalen eher schwach. Aufgrund der eingangs beschriebenen Molekülgeometrie und des geringen erwarteten Orbitalüberlapps für die Radikale entspricht eine schwache Kopplung allerdings der Erwartung.

Des Weiteren wurden vier Proben mit $\text{Fe}_2(\text{III})$ -Bispidin-Komplexen analysiert, wobei jeweils zwei der Proben mit Chlor- und zwei Proben mit Brom-Liganden versehen sind. Die Proben wurden, ausgehend von mononuklearen $\text{Fe}(\text{II})$ -Bispidin-Komplexen, auf jeweils zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert. Für den zweiten Syntheseweg werden substantiell reinere Proben erreicht, der Rückstand mononuklearer Komplexe ist in der Größenordnung 1% für Chlor- oder Brom-Liganden; im Falle des ersten Syntheseweges werden mononukleare Rückstände von bis zu 60% ermittelt.

Es wurde für beide mononuklearen Komplexe (Chlor- und Brom-Liganden) ein signifikanter axialer Anisotropieparameter $D \sim 3$ K, für die Komplexe mit Brom-Liganden außerdem ein transversaler Anisotropieparameter $E \sim 1$ K, bestimmt. Die bestimmten Werte entsprechen in

ihrer Größenordnung aus der Literatur bekannten Werten.

Damit wurde für die Monomere eine rhombische Anisotropie gemessen ($\frac{E}{D} = 0,33(10)$), die auch mit der Struktur der Monomere in Verbindung gebracht wurde.

Die für die Kopplungskonstanten in den dinuklearen Komplexen bestimmten Werte entsprechen in ihrer Größenordnung ($J \sim 100$ K) den aus der Literatur bekannten Kopplungskonstanten für ähnlich verbrückte dinukleare Eisenkomplexe. Auf Basis einer Abschätzung mittels des empirischen Gouss-Lippard-Modells wird vermutet, dass der wesentliche Anteil der Wechselwirkung durch Superaustausch gegeben ist. Durch Vergleich der Beiträge wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung als kleine Korrektur identifiziert, die aber im Rahmen der vorliegenden Messgenauigkeiten der Kopplungskonstanten insignifikant ist.

Für die Cl-Monomere wurde ein marginal niedrigerer axialer Anisotropieparameter D ermittelt ($\frac{D_{Cl}}{D_{Br}} = 0,79(11)$). Außerdem wird eine leichte Verminderung der Kopplungskonstanten für die Br-Dimere vermutet ($\frac{J_{Br}}{J_{Cl}} = 0,96(4)$). In beiden Fällen wurde die Elektronegativität der Halogenliganden bzw. deren radiale Ausdehnung als Erklärungsansatz vorgebracht.

7. Anhang

7.1. Überblick der verwendeten Naturkonstanten

Tabelle 14: Übersicht der verwendeten Naturkonstanten. Für diejenigen Konstanten, die explizit für Berechnungen verwendet wurden, wird die CGS- und SI-Version angegeben. Das Bohrsche Magneton wurde auf die für die Arbeit relevanten Stellen gekürzt.

Zusammengesetzt aus [15], [27], [17].

Bezeichnung	Symbol	Wert (CGS)	Wert (SI)
Avogadrokonstante	N_A	$6,02214076 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$	$6,02214076 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$
Bohrsches Magneton	μ_B	$9,274010 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{G}}$	$9,274010 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T}}$
Boltzmannkonstante	k_B	$1,380649 \cdot 10^{-30} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$	$1,380649 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
Elektronen g-Faktor	g_e	1,00115965218059(13)	
Elektronenmasse	m_e	—	$9,1093837139(28) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Elementarladung	e	—	$1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Lichtgeschwindigkeit	c	—	$299792458 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
Vakuumpermeabilität	μ_0	—	$1,256637061 \cdot 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$

Für die Konstanten, die keine explizite Verwendung finden, zur Vollständigkeit aber trotzdem erwähnt werden, wird nur die SI-Variante angegeben. Das Bohrsche Magneton wird hier ohne seinen Messfehler, auf sieben Stellen gekürzt, angegeben; der daraus theoretisch resultierende Fehler ist überall vollständig vernachlässigbar; für die Rechnungen wurde das Bohrsche Magneton trotzdem in voller Präzision verwendet, wie etwa in [15] gegeben.

7.2. Probenmassen

In Tabelle 15 sind die Wiegemassen und molaren Massen aller in dieser Arbeit untersuchten Proben aufgeführt.

Wie im Hauptteil beschrieben, wird für die relativen Massenfehler pauschal eine Abschätzung von 2% verwendet. Dies hat hauptsächlich damit zu tun, dass für die Genauigkeit der Massenbestimmung auch etwaige Variationen in der Zusammensetzung der Moleküle u.ä. eine Rolle spielen, die im reinen Wiegefehler keine Berücksichtigung finden. Daher werden die statistischen Fehler aus Tabelle 15 verworfen und durch die allgemeine 2%-Schätzung ersetzt.

Tabelle 15: Molare Massen und Einwiegemassen aller untersuchten Proben. Die Untersuchung der Proben Ra2tricl und Ra3Ant fand nicht im Rahmen dieser Bachelorarbeit statt und ist im folgenden Abschnitt auszugsweise beschrieben. Die Massenfehler ergeben sich aus dem Standardfehler des Mittelwertes für die Probeneinwaage.

Probenbezeichnung	Molare Masse m_M [$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$]	Probenmasse m [g]	Rel. Massenfehler
Ra2tricl	1713,07	8,12(5)	0,6%
Ra3Ant	2083,25	9,263(18)	0,19%
Ra1Ant	2083,25	7,65(7)	0,9%
Fe1Cl	1118,08	11,62(7)	0,6%
Fe3Br	1296,219	12,75(5)	0,4%
Fe2Cl	1118,08	8,55(4)	0,5%
Fe4Br	1296,219	9,650(27)	0,3%

7.3. Zusätzliche Radikaldimermessungen

Im Rahmen eines vorherigen Projektpraktikums wurden zwei weitere Radikaldimerproben der Arbeitsgruppe Bunz vermessen, deren Ergebnisse hier zu Vergleichszwecken präsentiert werden sollen. Speziell soll sowohl auf die Unterschiede in der Zusammensetzung als auch relevante Ähnlichkeiten in den physikalischen Parametern, auch im Hinblick auf die unterstellte Struktur, eingegangen werden. Die beiden Proben sind Ra2tricl und Ra3Ant. Tatsächlich ist die Probe Ra3Ant zur im Haupttext präsentierten Probe (Ra1Ant) strukturell identisch, es wurde aber ein anderes Aufbereitungsverfahren angewendet. Die beiden hier betrachteten Proben wurden, anders als Ra1Ant, nicht mittels Waschen und Filtration, sondern per Säulenchromatographie aufbereitet.

7.3.1. Ra2tricl

Strukturell ist diese Probe von den übrigen Radikaldimerproben verschieden, da die Arylreste hier nicht durch Anthrylreste (s. Abb. 2(b)), sondern durch Trichlorphenyl (s. Abb. 18) gegeben sind.

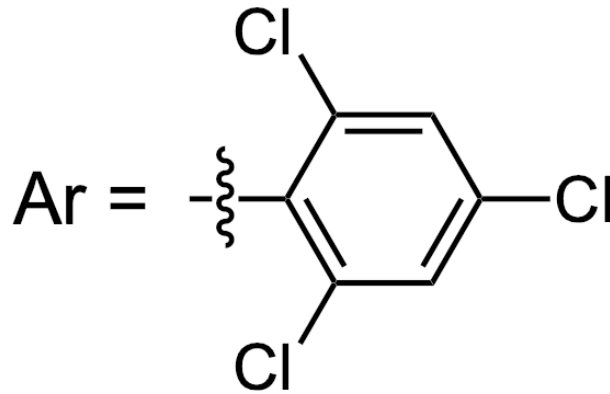


Abbildung 18: Schematische Struktur eines Trichlorphenyl-Arylrestes, wie er in Probe Ra2trichlor vorkommt. Eine schematische Darstellung der übrigen Struktur ist in Abbildung 2(a) gegeben.

Die Messdaten der isothermen Magnetisierung sind in Abbildung 19 dargestellt. Wie erkennbar ist, verhält sich diese Probe durchaus qualitativ passend zur aus Gleichung (17) resultierenden Erwartung, allerdings ist nach dem im Haupttext beschriebenen Verfahren durch Anpassen eines Modells nach Gleichung (17) offensichtlich, dass dies nur eine ungenügende Beschreibung der Messdaten ergibt (s. Abb. 19).

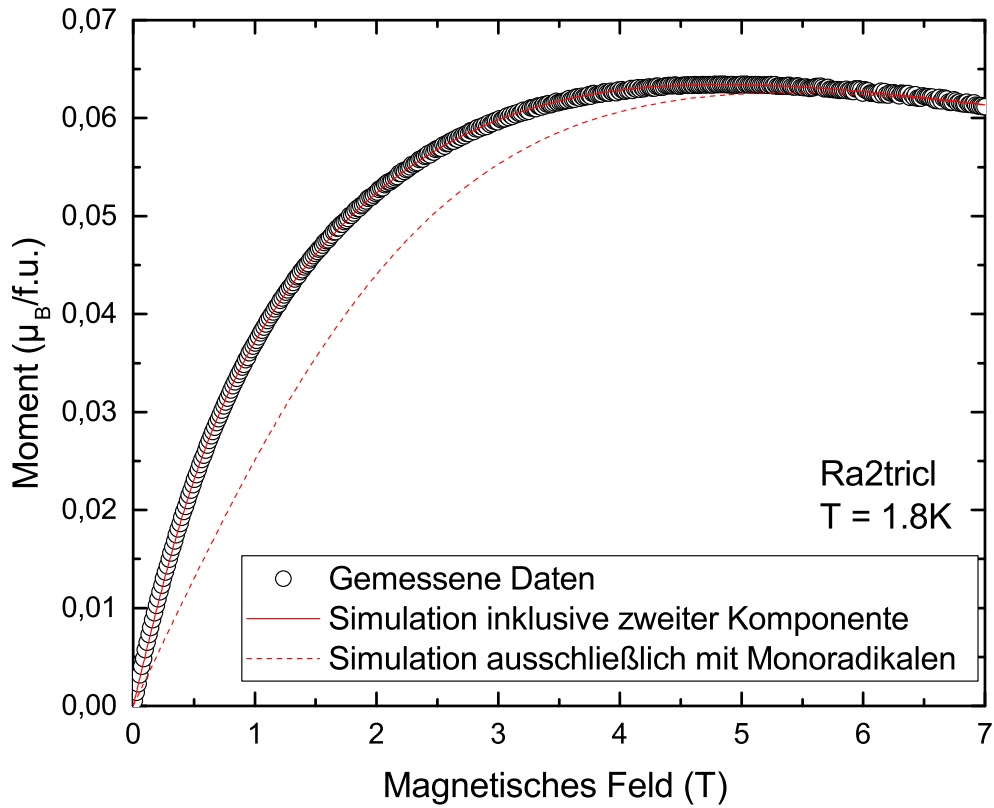


Abbildung 19: $M(B)$ -Messdaten mit angepassten Modellen: Ein Modell nach Gleichung (17) (gestrichelt), dazu ein Modell mit zweiter paramagnetischer Komponente (Gleichung (28)). Die Parameter für das zweite Modell sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Auf Basis der Annahme, dass ein Teil des $M(B)$ -Verhaltens auf Monoradikale zurückzuführen sein sollte, wurde eine zweite Komponente, für die auch paramagnetisches Verhalten nach Gleichung (17) angenommen wurde, linear hinzukombiniert, womit sich Gleichung (28) ergibt. Zu beachten ist, dass hier wieder der Anteil n_i zusammen mit der Gesamtanzahl an Molekülen n der Probe (bezüglich der molaren Masse m_M in Gleichung (23)) betrachtet wird; $n_M \equiv n_1$ ist der Monoradikalanteil, n_2 ist der Anteil der unbekannten zweiten Komponente. Die übrigen mit i indizierten Größen sind dementsprechend zum Monoradikal bzw. der zweiten Komponente zugehörig.

$$M(B) = M_{s,1}B_{S_1}(y_1) + M_{s,2}B_{S_2}(y_2) + \chi_0 B. \quad (28)$$

$$y_i = \frac{g_i \mu_B S_i B}{k_B T} \quad M_{s,i} = n_i n g_i \mu_B S_i$$

$S_1 = \frac{1}{2}$ und $g_2 \approx 2,0023$ wurden weiterhin belassen, n_1 ist also weiterhin der Monoradikalanteil. Für die zweite Komponente wurden Spin S_2 und g -Faktor g_2 nicht festgelegt, sondern als freie Anpassungsparameter behandelt. Damit ergibt sich eine gute Beschreibung der Daten, wie in Abbildung 19 erkennbar. Die aus der Anpassung der in Abbildung 19 dargestellten Funktion (Gleichung (28)) resultierenden Parameter sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Zum Zwei-Komponenten-Modell (Gleichung (28)) in Abbildung 19(b) gehörige Parameter. S_1 und g_1 waren keine Anpassungsparameter und werden deshalb fehlerlos aufgeführt.

Parameter	Wert
n_1	4,9(6)%
n_2	0,335(14)%
g_1	2,0023
g_2	2,5(3,4)
S_1	$\frac{1}{2}$
S_2	3(4)
χ_0	$-1,07(6) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Auffällig sind die großen Fehler in g_2 und S_2 , die sich hauptsächlich aus der Funktionsanpassung selbst ergeben: Dies ist darauf zurückzuführen, dass diese Parameter, wie in Gleichungen (17) und (15) sichtbar, eigentlich entartet sind und nur deren *Produkt* ein wohldefinierter Parameter ist. Insofern die Klärung der Herkunft bzw. die physikalische Analyse der zweiten Komponente aber nicht Thema des Projektpraktikums war, wurde dies nicht weiter untersucht.

Weiterhin wurde auch eine $M(T)$ -Messung durchgeführt, der resultierende Verlauf für die Suszeptibilität χ ist in Abbildung 20 dargestellt.

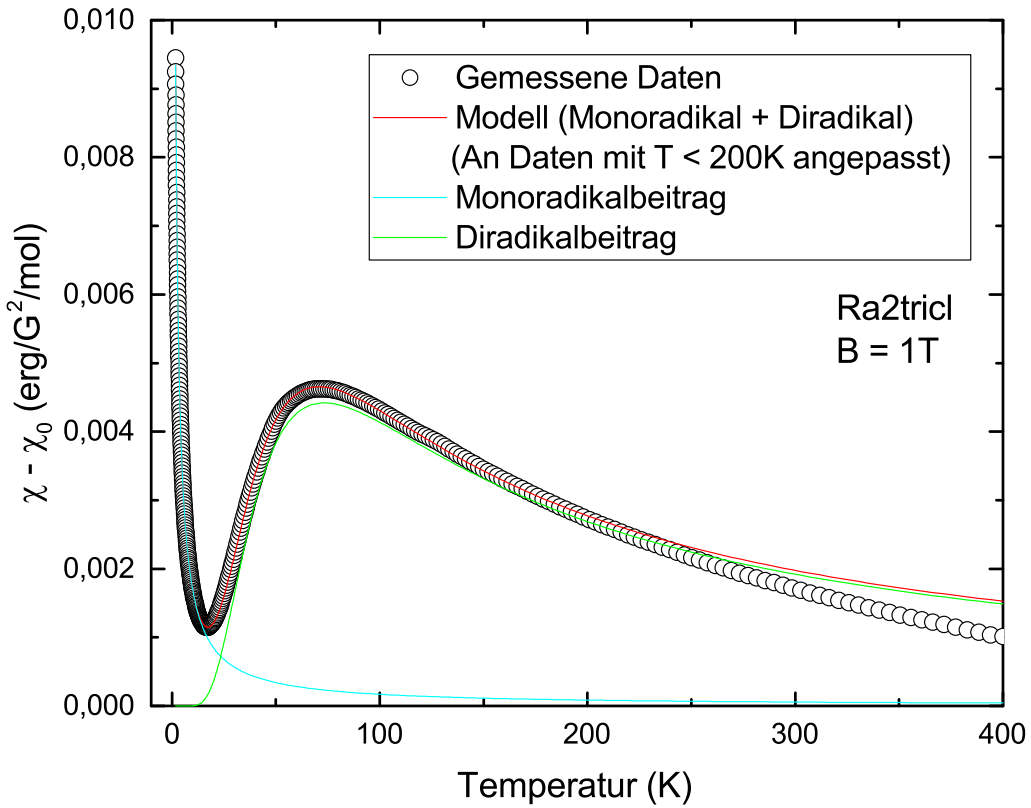


Abbildung 20: Magnetische Suszeptibilität mit angepasstem Modell (Gleichung (22)). Die mono- und diradikalischen Beiträge (Gleichungen (20), (21)) sind auch separat dargestellt. Der temperaturunabhängige Beitrag χ_0 wurde bereits abgezogen. Die Parameter des in rot gezeichneten Modells sind in Tabelle 17 gegeben.

Anfangs ($T < 10$ K) ist eine hyperbolischer Abnahme der Suszeptibilität mit der Temperatur zu erkennen, wie sie nach dem Curie-Gesetz für die Monoradikale zu erwarten ist. Danach nimmt die Kurvenkrümmung zu und die Suszeptibilität durchläuft bei $T \approx 20$ K ein Minimum. Wiederum stellt sich bei $T \approx 70$ K ein lokales Maximum der Suszeptibilität ein, wonach eine asymptotische Abnahme hin zu $\chi \approx 10^{-2} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$ erkennbar ist.

Es wird das zugehörige Modell (s. Glg. (22)) an χ^{-1} angepasst, wobei das Resultat auch in Abbildung 20 dargestellt ist und die resultierenden Parameter in Tabelle 17 aufgeführt sind.

Ab etwa $T \approx 200$ K ist eine zunehmende Abweichung zwischen Messdaten und Modell zu erkennen: Auffällig ist insbesondere, dass das Modell die Messdaten *überschätzt*, sodass ein zusätzlicher temperaturabhängiger diamagnetischer Beitrag nötig wäre, um die Abweichung zu erklären. Es ist anzumerken, dass daneben noch ein extrem großer ($\frac{\chi_0}{\chi(T=250 \text{ K})} \approx 85\%$)

temperaturunabhängiger Beitrag χ_0 vorliegt; es liegt nahe, die zweite Komponente, die zur Beschreibung der $M(B)$ -Daten herangezogen wurde, sowohl als Quelle für die Abweichung des Modells für $T > 250$ K als auch für diesen nicht ohne weitere Messungen eindeutig erklärbaren Hintergrund anzuführen.

Tabelle 17: Parameter zum an χ^{-1} der Probe Ra2tricl angepassten Modell (s. Glg. (22), Abb. 20).

Parameter	Wert
n_M	4,5(7)%
n_D	85(3)%
Θ	0,0(8) K
J	117(5) K
χ_0	$10,8(4) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Der bestimmte Monomeranteil weicht nur insignifikant vom Resultat der Auswertung der $M(B)$ -Messdaten ab ($\sigma = 0,4$). Weiterhin verschwindet die Weiss-Temperatur.

7.3.2. Ra3Ant

Auch für diese Probe wurde eine Messung der Magnetisierung bei $T = 1,8$ K und variablem Feld durchgeführt. Die gemessene isotherme Magnetisierung dieser Probe entspricht der qualitativen Erwartung und lässt sich quantitativ gut durch eine Brillouinfunktion mit $S = \frac{1}{2}$ beschreiben, wobei nach der Anpassung das in Abbildung 21 gegebene Bild resultiert. Aus dem Sättigungswert lässt sich wie zuvor der Monoradikalanteil n_M ablesen, siehe Tabelle 18.

Tabelle 18: Parameter zum in Abbildung 21 eingezeichneten Modell (s. Glg. (17)) der $M(B)$ -Messdaten für Ra3Ant.

Parameter	Wert
n_M	25,30(29)%
χ_0	$0,69(15) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

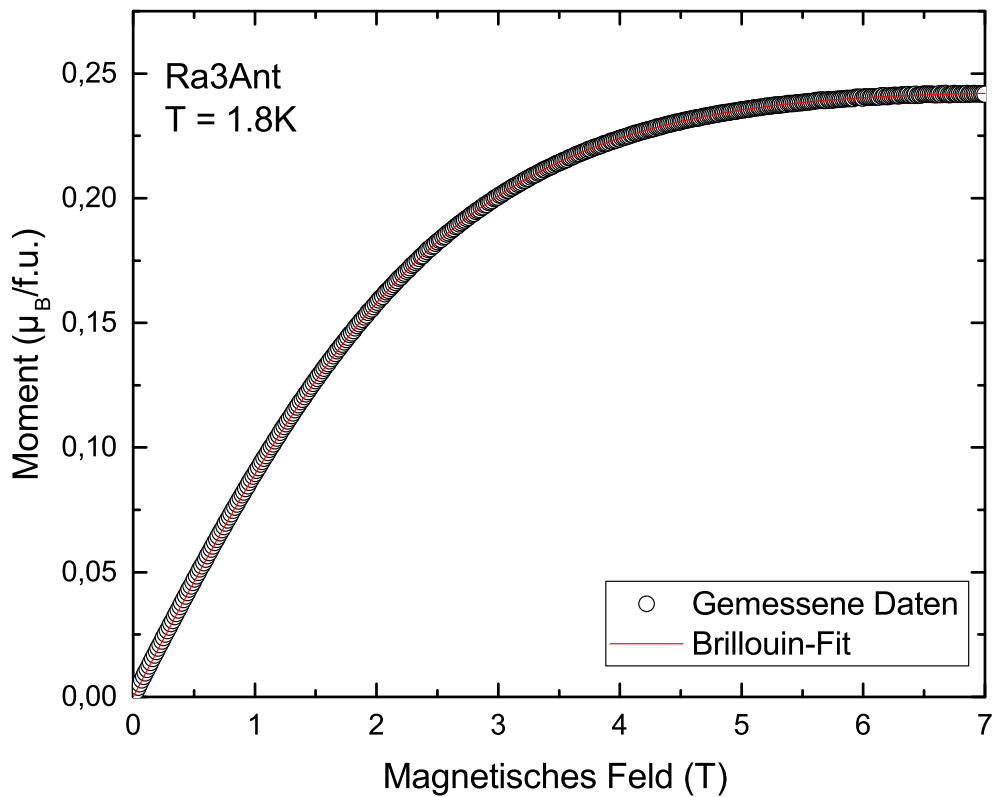


Abbildung 21: Isotherme Magnetisierung der Probe Ra3Ant. Das angepasste Modell (Gleichung (17)) ist eingezeichnet, die Parameter sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Abschließend wurde auch hier eine $M(T)$ -Messung durchgeführt, wobei die Suszeptibilität mit- samt angepasstem Modell (s. Glg. (22)) in Abbildung 22 dargestellt ist. Wesentlich ist hier anzu- merken, dass im Bereich $45\text{ K} < T < 60\text{ K}$ ein lokales Maximum sichtbar war, welches von der Anpassung ausgeschlossen wurde, da ein Verhalten der statischen magnetischen Suszeptibilität in dieser Form typischerweise von Sauerstoffeinschlüssen oder ähnlichen Störeinflüssen herrührt.

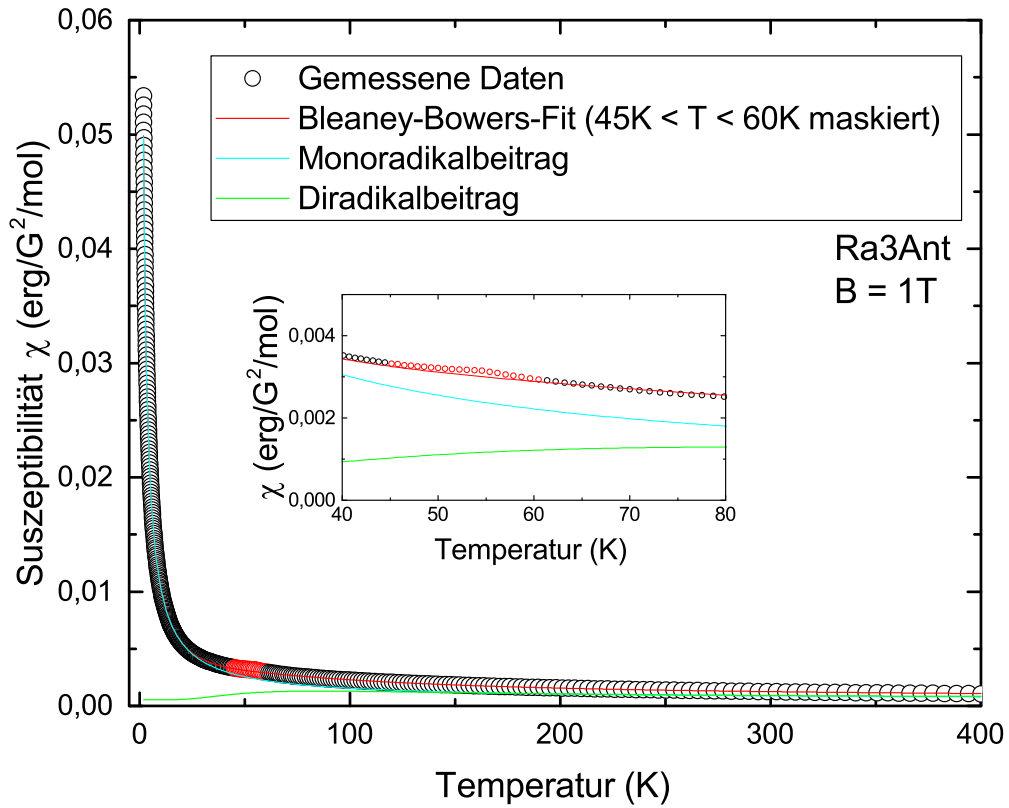


Abbildung 22: Suszeptibilität χ der Probe Ra3Ant als Funktion der Temperatur T mit angepasstem Modell nach Gleichung (22), dessen Parameter in Tabelle 19 aufgeführt werden. Mono- und Diradikalbeiträge zur Gesamtsuszeptibilität sind separat dargestellt. Der Bereich $45 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ wurde ausgeschlossen (Datenpunkte in rot), weil er ein dem Hintergrund zugeordnetes lokales Maximum enthält.

Es ist erneut eine dem Curie-Gesetz entsprechende hyperbolische Abnahme der Suszeptibilität mit der Temperatur im Bereich $T < 20 \text{ K}$ erkennbar. Im weiteren Verlauf ist ein schwacher antiferromagnetischer Beitrag (s. Glg. (21)) erkennbar, der ein Maximum bei etwa $T \approx 80 \text{ K}$ aufweist. Der qualitativen Betrachtung gemäß liegt ein wesentlich geringerer Diradikalanteil als bei Ra2tricl vor, siehe Tabelle 19. Der Monoradikalanteil weicht nur insignifikant von dem aus der $M(B)$ -Messung bestimmten (s. Tab. 18) ab ($\sigma = 1, 1$).

Tabelle 19: Parameter für das in Abbildung 22 dargestellte, an die Messdaten der Probe Ra3Ant angepasste Modell (s. Glg. (22)).

Parameter	Wert
n_M	26,9(1,4)%
n_D	16,9(9)%
Θ	0,25(26) K
J	139(9) K
χ_0	$0,54(3) \cdot 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{G}^2 \cdot \text{mol}}$

Wenngleich eine nichtverschwindende Weiss-Temperatur bestimmt wurde, so ist die Abweichung von 0 K insignifikant ($\sigma = 1,0$).

Abschließend sind die Ergebnisse für diese beiden Proben überblickshaft in Tabelle 20 zusammengefasst. Da die Monoradikalanteile jeweils gut übereinstimmen, wird für Ra2tricl und Ra3Ant jeweils ein Durchschnittswert verwendet.

Tabelle 20: Für die Proben bestimmte Modellparameter, zusammengesetzt aus den Werten in Tabellen 16 bis 19.

Probe	Parameter			
	n_M	n_D	Θ	J
Ra2tricl	4,70(28)%	85(3)%	0,0(8) K	117(5) K
Ra3Ant	26,1(1,1)%	16,9(9)%	0,25(26) K	139(9) K

Auffällig ist, dass n_M und n_D für Probe Ra3Ant zusammen nur 43,0(1,4)% der Probe ausmachen. Dies würde bedeuten, dass ein Großteil der Probe im betrachteten Bereich keinen wesentlichen magnetischen Beitrag leistet, was auf eine starke Verunreinigung der Probe hindeuten könnte. Dass die Beschreibung allerdings prinzipiell gute Ergebnisse bietet und damit auch prinzipiell (nahezu) der gesamte Probenumfang zu erfassen ist, sollte sich aus den Ergebnissen der Probe Ra2tricl erkennen lassen.

Literaturverzeichnis

1. International Union of Pure und Applied Chemistry, "radical (free radical)" in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed. (2019).
2. Alexei E. Tschitschibabin, "Über einige phenylierte Derivate des p,p-Ditolyls," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **40**(2), S. 1810-1819 (1907).
3. Justin J. Dressler und Michael M. Haley, "Learning how to fine-tune diradical properties by structure refinement," *Journal of Physical Organic Chemistry* **33**(11), John Wiley & Sons, Ltd (2020).
4. Manabu Abe, "Diradicals," *Chemical Reviews* **113**(9), S. 7011-7088, American Chemical Society (2013).
5. Nolan Gallagher, Hui Zhang, Tobias Junghoefer, Erika Giangrisostomi, Ruslan Ovsyannikov, Maren Pink, Suchada Rajca, Maria Benedetta Casu und Andrzej Rajca, "Thermally and Magnetically Robust Triplet Ground State Diradical," *Journal of the American Chemical Society* **141**(11), S. 4764-4774, American Chemical Society (2019).
6. Andrzej Rajca, "Organic Diradicals und Polyradicals: From Spin Coupling to Magnetism," *Chemical reviews* **94**(4), S. 871-893 (1994).
7. R. Gaudenzi, E. Burzurí, D. Reta, I. de P. R. Moreira, S. T. Bromley, C. Rovira, J. Veciana, and H. S. J. van der Zant, "Exchange Coupling Inversion in a High-Spin Organic Triradical Molecule," *Nano Letters* **16**(3), S. 2066-2071, American Chemical Society (2016).
8. Imma Ratera und Jaume Veciana, "Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials," *Chemical Society Reviews* **41**(1), S. 303-349, The Royal Society of Chemistry (2012).
9. Gabriel E. Rudebusch, José L. Zafra, Kjell Jorner, Kotaro Fukuda, Jonathan L. Marshall, Iratxe Arrechea-Marcos, Guzmán L. Espejo, Rocío Ponce Ortiz, Carlos J. Gómez-García, Lev N. Zakharov, Masayoshi Nakano, Henrik Ottosson, Juan Casado und Michael M. Haley, "Diindeno-fusion of an anthracene as a design strategy for stable organic biradicals," *Nature Chemistry* **8**(8), S. 753-759 (2016-08-01).
10. Jana Stein, "Reaktionswege von Bispidin-Eisen-Oxido-Komplexen," *Masterarbeit*, Universität Heidelberg (2022).
11. Edward I. Solomon, Kenneth M. Light, Lei V. Liu, Martin Srncic und Shaun D. Wong, "Geometric und Electronic Structure Contributions to Function in Non-heme Iron

- Enzymes,” *Accounts of Chemical Research* **46**(11), S. 2725-2739, American Chemical Society (2013).
12. Xuan Zhang, Zikuan Wang, Jun Gao und Wenjian Liu, “Chlorination versus hydroxylation selectivity mediated by the non-heme iron halogenase WelO5,” *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, p S. 8699-8712, The Royal Society of Chemistry (2020).
 13. Miquel Costas, Mark P. Mehn, Michael P. Jensen und Lawrence Que, “Dioxygen Activation at Mononuclear Nonheme Iron Active Sites: Enzymes, Models und Intermediates,” *Chemical Reviews* **104**(2), S. 939-986, American Chemical Society (2004).
 14. Rejith Raj Radhamani, *Private Mitteilung* (2024).
 15. Stephen Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, Oxford University Press (2001).
 16. Pascal Merten, *Private Mitteilung* (2024).
 17. Dante Gatteschi, Roberta Sessoli und Jacques Villain, *Molecular Nanomagnets*, Mesoscopic Physics und Nanotechnology, Oxford University Press (2006).
 18. Sam Mugiraneza und Alannah M. Hallas, “Tutorial: a beginners guide to interpreting magnetic susceptibility data with the Curie-Weiss law,” *Communications Physics* **5**(1), Springer Science und Business Media LLC (2022-04).
 19. Charles Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, Hoboken, NJ (2011).
 20. Siegfried Hunklinger, *Festkörperphysik*, De Gruyter Oldenbourg, Berlin (2018).
 21. Daniel I. Khomskii, *Basic aspects of the quantum theory of solids: order und elementary excitations*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2010).
 22. Stefan Stoll und Arthur Schweiger, “EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation und analysis in EPR,” *J. Magn. Reson.* **178**(1), S. 42-55 (2006).
 23. Gordon A. Bain und John F. Berry, “Diamagnetic Corrections und Pascal’s Constants,” *Journal of Chemical Education* **85**(4), S. 532-536, American Chemical Society (2008-04-04).
 24. J. Krzystek, Andrew Ozarowski und Joshua Telser, “Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes,” *Coordination Chemistry Reviews* **250**(17), S. 2308-2324 (2006).

25. Roman Boča, “Zero-field splitting in metal complexes,” *Coordination Chemistry Reviews* **248**(9), S. 757-815 (2004).
26. Sergiu M. Gorun and Stephen J. Lippard, “Magnetostructural Correlations in Magnetically Coupled (μ -Oxo)diiron(III) Complexes,” *Inorganic Chemistry* **30**(7), American Chemical Society (1991).
27. X. Fan, T. G. Myers, B. A. D. Sukra und G. Gabrielse, “Measurement of the Electron Magnetic Moment,” *Physical Review Letters* **130**(7), American Physical Society (2023-02).
28. Brebis Bleaney und K. D. Bowers, “Anomalous paramagnetism of copper acetate,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **214**(1119), S. 451-465 (1952).
29. Quantum Design, *Magnetic Property Measurement System[®]: MPMS 3 User’s Manual* (2016-06).
30. Matthew J. Coak, David Jarvis und Liu Cheng, *SquidLab*, Coventry, UK, Cambridge, UK: University of Warwick, Department of Physics; University of Cambridge (2019).
31. Nolan M. Gallagher, Jackson J. Bauer, Maren Pink, Suchada Rajca und Andrzej Rajca, “High-Spin Organic Diradical with Robust Stability,” *Journal of the American Chemical Society* **138**(30), S. 9377-9380, American Chemical Society (2016).
32. Ian M. Wasser, Constantinus F. Martens, Claudio N. Verani, Eva Rentschler, Hong-wei Huang, Pierre Moënne-Loccoz, Lev N. Zakharov, Arnold L. Rheingold und Kenneth D. Karlin, “Synthesis und spectroscopy of m-oxo bridged heme/non-heme diiron complexes: Models for the active site of nitric oxide reductase,” *Inorganic Chemistry* **43**(2), S. 651-662 (2004).
33. Donald M. Kurtz, Jr., “Oxo- und hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit,” *Chemical Reviews* **90**(4), S. 585-606 (1990).
34. Kori A. Andrea, Tyler R. Brown, Jennifer N. Murphy, Dakshita Jagota, Declan McKearney, Christopher M. Kozak und Francesca M. Kerton, “Characterization of Oxo-Bridged Iron Amino-bis(phenolate) Complexes Formed Intentionally or in Situ: Mechanistic Insight into Epoxide Deoxygenation during the Coupling of CO₂ and Epoxides,” *Inorganic Chemistry* **57**(21), S. 13494-13504 (2018).
35. Yan Zang, Yanhong Dong, Lawrence Jr. Que, Karl Kauffmann und Eckard Muenck, “The First Bis(μ -oxo)diiron(III) Complex. Structure und Magnetic Properties of

[Fe₂(μ-O)₂(6TLA)₂](ClO₄)₂,” *Journal of the American Chemical Society* **117**(3), S. 1169-1170, American Chemical Society (1995).

Erklärung

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

Heidelberg, den 05.08.2024

Tillmann Stork

A handwritten signature in black ink, reading "Tillmann Stork". The script is cursive and fluid, with the first name and last name clearly distinguishable.