

Chemie

Jan van Leusen

**Computersimulation und Analyse
von molekularen magnetischen
Nanomaterialien**

**SHAKER
VERLAG**

Computersimulation und Analyse von molekularen magnetischen Nanomaterialien

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der RWTH Aachen University
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Jan van Leusen

Dr. rer. nat. Dipl.-Phys. M. Sc.

aus Kempen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Paul Kögerler
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 2018

Berichte aus der Chemie

Jan van Leusen

**Computersimulation und Analyse von
molekularen magnetischen Nanomaterialien**

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2018)

Copyright Shaker Verlag 2018

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5910-6

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
1.1	Messung von magnetischen Eigenschaften	2
1.1.1	Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers	4
1.1.2	Einfluss des Probenhalters und Probenpräparation	6
1.1.3	Optimierte Messstrategien	8
1.2	Erste Auswertungen	10
1.2.1	Von Rohdaten zu physikalischen Größen	10
1.2.2	Geeignete Auftragungen und ableitbare Informationen	12
1.2.2.1	Daten aus AC-Messungen	12
1.2.2.2	Daten aus DC-Messungen	15
1.3	Magnetismus von lokalisierten Elektronen	21
1.3.1	Verhalten in dynamischen Magnetfeldern	21
1.3.1.1	Relaxationsprozesse	22
1.3.2	Verhalten in homogenen, statischen Magnetfeldern	26
1.3.2.1	Erweiterte Ligandenfeldtheorie	27
1.3.2.2	Magnetische Austauschwechselwirkungen	33
1.3.2.3	Effektive Modelle	35
1.3.2.4	Umsetzung im Computerprogramm CONDON	38
2	Modifikationen an CONDON	43
2.1	Grenzen für Anpassungsparameter	43
2.2	Fehlerbestimmung der Anpassungsparameter	44
2.3	Das vereinfachte REC-Modell	45
3	Simulationen und Analysen	47
3.1	Das Ytterbiumguanidinat $\text{Yb}(\text{CN}_3\text{H}_4)_3$	47
3.2	Drei Molybdäneinzelzentren	50
3.3	$[\text{Co}(\text{IPr})(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$ und $[\text{Fe}(\text{IPr})(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)]$	53
3.4	$\text{Co}_5(\text{MeSBzO})_2(\text{N}_3)_4(\text{BuN}(\text{EtO})_2)_4$	59
3.5	Das Hetero-POV $\text{K}_4\text{Li}_2[\text{MnV}_{14}\text{O}_{40}] \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$	60
3.6	$(\text{M}(\text{en})_3)_3[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	62

3.7	(Co(teta) ₂)[Co ₂ (tren)(teta) ₂ V ₁₅ Sb ₆ O ₄₂ (H ₂ O)]	65
3.8	Ni(phen) ₃) ₂ [(Ni(en) ₂)V ₁₅ Sb ₆ O ₄₂ (H ₂ O)] · 19 H ₂ O	67
3.9	Das Dimer [(MoX ₃) ₂ (μ-4,4'-bipy-ηN:ηN')]	70
3.10	[(CoN(SiMe ₃) ₂) ₂ (μ-(κNSiPr ₃) ₂ (η ⁴ -o-C ₆ H ₄)) ₂ Co]	72
3.11	Zwei minimale Vanadato-Wolframate	75
3.12	Drei homometallische Dysprosium-Komplexe	78
3.13	Vier tetranukleare Lanthanoid-Komplexe	85
3.14	Eine lineare trinukleare heterometallische Kette	89
3.15	Ein Hufeisen und eine Krone aus Nickel-Zentren	91
3.16	Drei Verbindungen mit {Fe ₈ O ₃ }-Kern	94
3.17	[Fe ₁₈ M ₆ (Isob) ₁₂ (Htea) ₁₈ (tea) ₆ (N ₃) ₆]	97
3.18	Zwei supramolekulare Systeme {Cr ₆ Ln ₁₄ }	101
3.19	Zwei Cobalt-funktionalisierte POT	104
3.20	Ein großes Hetero-POT	106
4	Zusammenfassung	109

Auszüge aus den folgenden Kapiteln sind bereits veröffentlicht:

Kapitel	Artikel
1.3.2	J. van Leusen, M. Speldrich, H. Schilder, P. Kögerler, <i>Coordination Chemistry Reviews</i> 2015 , 289-290, 137–148.
3.1	A. L. Görne, J. George, J. van Leusen, G. Dück, P. Jacobs, N. K. Chogondahalli Muniraju, R. Dronskowski, <i>Inorganic Chemistry</i> 2016 , 55(12), 6161–6168.
3.3	A. A. Danopoulos, P. Braunstein, K. Y. Monakhov, J. van Leusen, P. Kögerler, M. Clémancey, J.-M. Latour, A. Benayad, M. Tromp, E. Rezabal, G. Frison, <i>Dalton Transactions</i> 2017 , 46, 1163–1171.
3.5	W. Guo, J. Bacsá, J. van Leusen, K. P. Sullivan, H. Lv, P. Kögerler, C. L. Hill, <i>Inorganic Chemistry</i> 2015 , 54(22), 10604–10609.
3.6	M. Wendt, U. Warzok, C. Näther, J. van Leusen, P. Kögerler, C. A. Schalley, W. Bensch, <i>Chemical Science</i> 2016 , 7, 2684–2694.
3.7	M. Rasmussen, J. van Leusen, C. Näther, P. Kögerler, L. Zhechkov, T. Heine, W. Bensch, <i>Inorganic Chemistry</i> 2017 , 56(12), 7120–7126.
3.8	M. Wendt, P. Polzin, J. van Leusen, C. Näther, P. Kögerler, W. Bensch, <i>Dalton Transactions</i> 2017 , 46, 1618–1623.
3.10	K. Y. Monakhov, J. van Leusen, P. Kögerler, E.-L. Zins, M. E. Alikhani, M. Tromp, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, <i>Chemistry – A European Journal</i> 2017 , 23(27), 6504–6508.
3.11	M. Rasmussen, C. Näther, J. van Leusen, U. Warzok, C. A. Schalley, P. Kögerler, W. Bensch, <i>Dalton Transactions</i> 2016 , 45, 10519–10522.
3.12	S. Biswas, S. Das, J. Acharya, V. Kumar, J. van Leusen, P. Kögerler, J. M. Herrera, E. Colacio, V. Chandrasekhar, <i>Chemistry – A European Journal</i> 2017 , 23(21), 5154–5170.
3.13	S. Biswas, S. Das, J. van Leusen, P. Kögerler, V. Chandrasekhar, <i>European Journal of Inorganic Chemistry</i> 2014 , 2014(25), 4159–4167.
3.15	S. Schmitz, J. van Leusen, A. Ellern, P. Kögerler, K. Y. Monakhov, <i>Inorganic Chemistry Frontiers</i> 2016 , 3, 523–531.
3.16	O. Botezat, J. van Leusen, V. C. Kravtsov, A. Ellern, P. Kögerler, S. G. Baca, <i>Dalton Transactions</i> 2015 , 44, 20753–20762.
3.17	O. Botezat, J. van Leusen, V. C. Kravtsov, P. Kögerler, S. G. Baca, <i>Inorganic Chemistry</i> 2017 , 56(4), 1814–1822.
3.18	S. Schmitz, J. van Leusen, N. V. Izarova, Y. Lan, W. Wernsdorfer, P. Kögerler, K. Y. Monakhov, <i>Dalton Transactions</i> 2016 , 45, 16148–16152.
3.19	X. Yi, N. V. Izarova, M. Stuckart, D. Guérin, L. Thomas, S. Lenfant, D. Vuillaume, J. van Leusen, T. Duchoň, S. Nemšák, S. D. M. Bourone, S. Schmitz, P. Kögerler, <i>Journal of the American Chemical Society</i> 2017 , 139(41), 14501–14510.
3.20	H. Lv, Y. Chi, J. van Leusen, P. Kögerler, Z. Chen, J. Bacsá, Y. V. Geletii, W. Guo, T. Lian, C. L. Hill, <i>Chemistry – A European Journal</i> 2015 , 21(48), 17363–17370.

Abkürzungsverzeichnis

AcOH	Essigsäure
AcO ⁻	Acetat
Bu	Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
CGS	Abkürzung für cm, g, s — hier Synonym für EMU- oder Gauß-System
CHCl ₃	Chloroform
CN ⁻	Cyanid
CO ₃ ²⁻	Carbonat
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
EtOH	Ethanol
EtO ⁻	Ethanolat
ESR	Elektronenspinresonanz
EXAFS	<i>extended X-ray absorption fine structure</i>
LPEC	<i>lone-pair effective charge</i>
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MeO ⁻	Methanolat
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
NO ₃ ⁻	Nitrat
PTFE	Polytetrafluorethylen
QTM	<i>quantum tunneling of magnetization</i>
PCEM	<i>point charge electrostatic model</i>
Ph	Phenyl
POM	<i>polyoxometalate</i> , Polyoxometallat
POV	<i>polyoxovanadate</i> , Polyoxovanadat
POT	<i>polyoxotungstate</i> (Polyoxowolframst)
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
REC	<i>radial effective charge</i>
SI	<i>Système international d'unités</i> (Internationales Einheitensystem)
SIM	<i>single-ion magnet</i> (Einzalionenmagnet)
SMM	<i>single-molecule magnet</i> (molekularer Nanomagnet, Einzelmolekülmagnet)
SQ	Anpassungsgüte $\left(SQ = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\chi_{m, \exp}(i) - \chi_{m, \text{ber}}(i))^2}{\chi_{m, \exp}^2(i)}} \right)$
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TIP	<i>temperature independent paramagnetism</i>
UV/Vis	<i>ultraviolet-visible spectroscopy</i>
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
XANES	<i>X-ray absorption near edge structure</i>
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
Xy	3,5-Xylyl