Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Shadan Ghassemi Tabrizi

geb. in Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Gutachter: Prof. Dr. Martin Kaupp

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Schnack

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 11. Mai 2017

Berlin 2017

i

KURZZUSAMMENFASSUNG

Molekulare Spincluster aus zwei bis acht austauschgekoppelten Übergangsmetallzentren erfüllen in Metalloproteinen vielfältige Funktionen, vor allem beim Elektronenstransfer und in der biochemischen Katalyse; Eisen-Schwefel-Cluster finden sich in allen bekannten Lebensformen. Von einem grundlegenden Verständnis der intrinsisch quantenmechanischen Eigenschaften solcher Systeme verspricht man sich nicht zuletzt Inspiration für die Entwicklung effizienter neuer Katalysatoren, mit potentiell weitreichendem technologischem Nutzen.

Während die Synthese und Charakterisierung von Spinclustern nach wie vor häufig auf ein besseres Verstehen der komplizierten biologischen Vorbilder abzielt, eröffnete die Entdeckung magnetischer Hysterese in einem Kristall isolierter Mn₁₂-Spincluster vor gut zwei Jahrzehnten das seither höchst aktive Forschungsfeld des molekularen Magnetismus. Die raschen Fortschritte werden vor allem von der theoretischen Möglichkeit der Datenspeicherung oder des Quantum-Computing mit magnetischen Molekülen motiviert.

Verschiedene Formen der Spektroskopie liefern wertvolle komplementäre Information über die Elektronenstruktur von Spinclustern. Um experimentelle Daten aber in ein direktes Verhältnis zum jeweiligen System zu setzen, sind verschiedene Ebenen der theoretischen Beschreibung durch Spin-Hamiltonoperatoren erforderlich, die letztendlich explizit auf die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Atomkernen zurückgeführt werden sollten.

In einer integrativen Untersuchung der vielfältigen spektroskopischen Eigenschaften von biologischen und synthetischen Spinclustern führen wir in der vorliegenden Arbeit quantenchemische Rechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie durch, die unmittelbar, oder über Umwege (Spinprojektion, Diagonalisierung von Spin-Hamiltonoperatoren) mit verfügbaren experimentellen Daten verglichen werden können. Die Spinprojektion stellt dabei ein übergreifendes Thema dar und wird in verschiedenen Grenzfällen eingehend besprochen.

Für einen ungewöhnlichen [4Fe-3S]-Cluster, der vermutlich für die Sauerstofftoleranz Membran-gebundener Hydrogenasen verantwortlich ist, und den [4Fe-Ni-4S]-C-Cluster, das Aktivzentrum von NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen, liefert der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Mößbauer- und ENDOR-Parametern detaillierte Einblicke in die elektronische und molekulare Struktur, die Wertigkeit der Fe-Spinzentren und ihre Spinkopplung.

Die im zweiten Teil der Arbeit behandelten Einzelmolekülmagnete sind durch ihre hohe Molekülsymmetrie gekennzeichnet. Aufgrund der häufig relativ schwachen isotropen Austauschkopplung zwischen offenschaligen Metallionen werden Spinmultipletts durch die Spin-Bahn-Kopplung effektiv gemischt. Für Spinprojektion, die diesem Effekt in der dritten Ordnung der Störungstheorie Rechnung trägt, leiten wir eine analytische Gleichung her, mit deren Hilfe experimentelle Resultate für das Fe₃Cr-Molekül revidiert werden. Außerdem schlagen wir eine Vereinfachung der Anpassung von EPR-Spektren vor. Wenn eine störungstheoretische Behandlung aufgrund schwacher Kopplung nicht mehr gültig ist, kann eine effektive Beschreibung einer kleinen Gruppe von Energieniveaus als Pseudospin-System sinnvoll sein. Mit einigen Aspekten dieses Problems beschäftigt sich diese Arbeit im Zusammenhang mit austauschgekoppelten Clustern zum ersten Mal.

Das Interesse von experimenteller und theoretischer Seite am zuerst entdeckten und meistuntersuchten Einzelmolekülmagneten Mn_{12} ist ungebrochen. Unsere hier berechneten Austauschkopplungen und Nullfeldtensoren der einzelnen Mn-Spinzentren gestatten es – erstmals im Zusammenhang mit Elektronenstruktur-Rechnungen – die magnetische Suszeptibilität korrekt zu beschreiben. Wir gelangen auch zu einem detaillierten Verständnis der spektroskopisch beobachteten Übergänge zu angeregten Spinmultipletts. Störungstheoretische Spinprojektion gestattet schließlich mikroskopische Einblicke in die Ursache der transversalen magnetischen Anisotropie von Mn_{12} .

ABSTRACT

Molecular spin-clusters comprising between two and eight exchange-coupled transition metal centers fulfill various purposes in metallo-proteins, particularly in electron transfer and biochemical catalysis; iron-sulfur clusters can be found in all known life-forms. A basic understanding of the intrinsically quantum-mechanical properties of such systems may inspire the development of efficient novel catalysts of potentially far-reaching industrial and technological use.

While the synthesis and characterization of spin clusters continues to aim at a better understanding of the complicated biological examples, the discovery of magnetic hysteresis in a crystal of mutually isolated Mn_{12} spin clusters, opened up the field of molecular magnetism, which has been gaining momentum over the past 25 years. Quick progress is motivated by the theoretical prospect of high-density information storage and the possibility of quantum-computing on the level of magnetic molecules.

Different types of spectroscopy yield invaluable complementary information on the electronic structure of spin clusters. Often, a theoretical description by a spin Hamiltonian is sought to relate experimental data to a specific system. Ultimately, parameters entering the spin Hamiltonian ought to be traced explicitly to the interactions between electrons and atomic nuclei.

In this thesis, we present an integrative study of diverse spectroscopic properties of biological and synthetic spin clusters, based on quantum-chemical calculations in the frame of density-functional theory. The comparison to available experimental data requires indirect procedures, based on spin-projection techniques and the numerical diagonalization of spin Hamiltonians. Indeed, spin-projection techniques represent a global theme, and are investigated in different parameter regimes.

For an unusual [4Fe-3S] cluster of oxygen-tolerant membrane-bound hydrogenases, and the C-cluster active site of NiFe carbon-monoxide dehydrogenases, a comparison between calculated and experimental Mössbauer and ENDOR parameters provides detailed insights into the electronic and molecular structure, the valences of Fe spin centers, and spin coupling.

The single-molecule magnets addressed in the second part of the thesis are characterized by high molecular symmetry. When isotropic exchange coupling between open-shell metal ions is rather weak, spin multiplets get mixed by the spin-orbit interaction. Analytical spin-projection equations accounting for this effect in the third order of perturbation theory are derived and subsequently applied to revise recent experimental results for an Fe₃Cr complex. Besides, we propose a scheme to simplify the fitting of respective EPR spectra. When perturbation theory breaks down due to weak coupling, a small number of energy levels may still be described in terms of a pseudo-spin Hamiltonian. In the context of exchange-coupled clusters, some aspects of this problem are here addressed for the first time.

 Mn_{12} , the first discovered and best investigated single-molecule magnet, continues to draw substantial interest from experimentalists and theoreticians. Our calculated exchange-coupling constants and zero-field splitting tensors for individual Mn spin centers allow for a highly satisfactory description of the temperature-dependent magnetic susceptibility, marking a considerable improvement over previous results from electronic-structure calculations. Furthermore, we gain a clear understanding of spectroscopically observed transitions to excited spin multiplets. Perturbational spin projection ultimately uncovers a mechanism for the generation of transverse anisotropy in Mn_{12} .

INHALT

1 EINLEITUNG	1
1.1 Eisen-Schwefel-Cluster	3
1.2 Einzelmolekülmagnete	6
2 SPIN-HAMILTONOPERATOREN	
2.1 Many-Spin-Modell	
2.2 GIANT-SPIN-MODELL	16
2.2.1 Giant-Spin-Hamiltonoperator im Strong-Exchange-Lim	it16
2.2.2 Van Vleck-Transformation	
ANHANG: DREHIMPULSTHEORIE UND TENSOREN	
3 BROKEN-SYMMETRY-DFT UND BERECHNUNG	MAGNETISCHER
EIGENSCHAFTEN	
3.1 Kohn-Sham DFT	
3.2 BROKEN-SYMMETRY-DFT	
3.2.1 Austauschkopplungskonstanten	
3.2.2 Hyperfeinkopplungen	
3.2.3 Nullfeldaufspaltung	
3.2.4 Mößbauer-Parameter	
3.3 DIAGONALISIERUNG DES SPIN-HAMILTONOPERATORS	44
4 MÖßBAUER-PARAMETER DES PROXIMALEN CLUS	TERS MEMBRAN-
GEBUNDENER HYDROGENASEN	
4.1 Einleitung	47
4.2 Experimentelle Daten	
4.3 Einzelheiten der Berechnungen	
4.3.1 Modellstrukturen und DFT-Methodik	
4.3.2 Broken-Symmetry Zustände	
4.3.3 Berechnung von Möβbauer-Parametern	
4.3.4 Spinprojektion	
4.4 Ergebnisse und Diskussion	57
4.4.1 Molekülstrukturen	
4.4.2 Broken-Symmetry-Zustände und lokaler Spin der Fe-Ze	ntren 58

4.4.3 Mößbauer-Parameter des S-OX-Clusters	64
4.4.4 Möβbauer-Parameter des RED-Clusters	71
4.5 ZUSAMMENFASSUNG	74
5 QUANTENCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DES C-CLUSTERS	VON
NIFE-KOHLENMONOXID-DEHYDROGENASEN	78
5.1 EINLEITUNG	79
5.2 EINZELHEITEN DER BERECHNUNGEN	82
5.2.1 Modellstrukturen und DFT-Methodik	82
5.2.2 Broken-Symmetry-Zustände	83
5.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	84
5.3.1 C _{red1}	84
$5.3.2 C_{red1} + CN^{-}$	94
5.4 ZUSAMMENFASSUNG	102
6 SYMMETRIEN DES ANISOTR	OPEN
MANY-SPIN-HAMILTONOPERATORS	105
6.1 EINLEITUNG UND THEORETISCHER HINTERGRUND	106
6.2 IDENTIFIKATION DER SYMMETRIEN DES ANISOTROPEN MSH	107
$6.2.1 C_3$ -Symmetrie	108
6.2.2 D _{2d} -Symmetrie	112
6.2.3 Kramers-Systeme: Doppelgruppen-Symmetrie	115
6.2.4 Verwendung endlicher Untergruppen der vollständigen Spinrot	tations-
Symmetrie	116
6.3 Erzeugung der symmetrieadaptierten Basis	116
6.4 ZUSAMMENFASSUNG	120
7 ANALYTISCHE SPINPROJEKTION IN DRITTER ORDNUNG	DER
STÖRUNGSTHEORIE UND ANWENDUNG AUF I	EINEN
TRIGONALEN NANOMAGNETEN	122
7.1 Einführung	123
7.2 Herleitung des PT3-Beitrags zum GSH	126
7.3 PT3-SPINPROJEKTION	129
7.4 DETAILS DER BERECHNUNGEN	130
7.5 Illustration der PT3-Spinprojektion am Fe ₃ Cr-Einzelmolekülmag	GNETEN
	133

7.5.1 HF-EPR-Experimente und Many-Spin-Hamiltonoperator	
7.5.2 Symmetrie und QTM-Auswahlregeln	134
7.5.3 Spinprojektion und Beurteilung des GSH	137
7.5.4 Fazit	146
7.6 "BIDIREKTIONALE" ABBILDUNG GSH \leftrightarrow MSH	147
7.7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	149
8 EXAKTE SPINPROJEKTION FÜR DUBLETTS UND TRIPLETTS	152
8.1 Spinprojektion für Kramers-Dubletts	153
8.1.1 Г-Pseudospin	159
8.2 Spinprojektion für ein effektives Triplett	
8.3 ZUSAMMENFASSUNG	190
ANHANG: HERLEITUNG DER GLEICHUNGEN (8.26), (8.27) UND (8.2	8)191
9 THERMODYNAMISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE EIGENSCH	IAFTEN
VON MN ₁₂ -EINZELMOLEKÜLMAGNETEN	198
9.1 Einführung	199
9.2 Details der Berechnungen	202
9.2.1 DFT-Rechnungen	
9.2.2 Many-Spin Hamiltonoperator und Spinprojektion	
9.2.3 Magnetische Suszeptibilität	
9.3 Ergebnisse und Diskussion	212
9.3.1 Austauschkopplungen	212
9.3.2 ZFS-Tensoren aus DFT-Rechnungen	217
9.3.3 Magnetische Suszeptibilität	
9.3.4 INS-Spektren	
9.3.5 Konstruktion des GSH	
9.3.6 Gruppentheoretische Analyse	
9.3.7 Magnetisierung bei hohen Feldstärken	
9.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	245
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	249
PUBLIKATIONEN	
DANKSAGUNG	
LITERATURVERZEICHNIS	

ABKÜRZUNGEN

ACS:	Acetyl-CoenzymA-Synthase
ACDS:	Acetyl-CoenzymA-Decarbonylase-Synthase
ADP:	Adenosindiphosphat
AMFI:	Atomic-Mean-Field
ATP:	Adenosintriphosphat
BPI:	Berry Phase Interference
BS:	Broken-Symmetry
CODH:	Kohlenmonoxid-Dehydrogenase
DFT:	Dichtefunktionaltheorie
ENDOR:	Electron Nuclear Double Resonance
ESEEM:	Electron Spin Echo Envelope Modulation
EPR:	Elektronenspinresonanz (Electron Paramagnetic Resonance)
GGA:	Generalized Gradient Approximation
GSH:	Giant-Spin Hamiltonoperator
HFC:	Hyperfeinkopplung (Hyperfine Coupling)
HF-EPR:	High-Field EPR
HS:	High-Spin
IR:	Infrarot
INS:	Inelastic Neutron Scattering
KS:	Kohn-Sham
LS:	Low-Spin
MB:	Mößbauer
MBH:	Membran-gebundene Hydrogenase

- MSH: Many-Spin Hamiltonoperator
- NMR: Kernmagnetische Resonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
- OEC: Wasseroxidierender Cluster (Oxygen Evolving Complex)
- PSII: Photosystem II
- QTM: Quantentunneln der Magnetisierung
- SMM: Single-Molecule Magnet
- SPS: Spinpermutations-Symmetrie
- ZFS: Zero-Field Splitting

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

1 Einleitung

Ein Spincluster besteht aus mindestens zwei, mitunter mehreren Hundert offenschaligen Metallzentren, deren Spins über verbrückende und terminale Liganden gekoppelt und zu einer abgeschlossenen Einheit verbunden sind. Kleine Übergangsmetall-Cluster, häufig mit nichtverschwindendem Gesamtspin, erfüllen in Metalloproteinen vielfältige Funktionen. Sie sind etwa an Elektronentransferprozessen beteiligt oder stellen katalytische Reaktionszentren für Redoxreaktionen dar. Neben dem wasseroxidierenden (und Sauerstoff produzierenden) Mangan-Oxo-Cluster des Photosystems II gehören Eisen-Schwefel-Cluster zu den bekanntesten Vertretern. Von einem detaillierten Verständnis der Funktionsweise der vielfältigen Metalloenzyme verspricht man sich Inspiration für neue verbesserte Katalysatoren und Sensoren, mit potentiell weitreichenden technologischen Anwendungen, z.B. auf dem Gebiet der Energietechnik.¹

Die Synthese neuer Spincluster ist häufig auf die Entwicklung von Analoga der biologischen Cluster gerichtet (s. z.B. Lit. 2, 3). Die Eliminierung störender Einflüsse, etwa der Proteinmatrix und möglicher weiterer Metall-Kofaktoren, erlaubt eine vereinfachte spektroskopische Charakterisierung der synthetischen Modelle. So können Einblicke in einzelne Eigenschaften der äußerst komplexen biologischen Vorbilder gewonnen werden.

Ein Ausblick auf zahlreiche weitere technologische Anwendungsfelder synthetischer Spincluster – diskutiert werden in diesem Zusammenhang unter anderem die magnetische Datenspeicherung und das Quantum-Computing,^{4–6} sowie die Tieftemperatur-Kältetechnik⁷ – eröffnete sich vor gut 25 Jahren mit der Entdeckung der Einzelmolekülmagnete (single-molecule magnets, SMMs). Die schnellen Fortschritte auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus werden laufend in Monographien und Review-Artikeln zusammengefasst (s. z.B. Lit. 8–11).

Die Standardwerke über austauschgekoppelte Cluster - unmittelbar vor der explosiven Erforschung von SMMs erschienen – konzentrieren sich hinsichtlich der Phänomenologie vornehmlich auf die EPR-Spektroskopie (Bencini und Gatteschi¹²). bzw. auf thermodynamische Eigenschaften (Kahn¹³), betonen aber den zur theoretischen Beschreibung sowohl biologischer wie synthetischer Cluster völlig gleichwertigen Spin-Hamiltonoperator-Formalismus. Ein letztendliches Ziel spektroskopischer Studien ist ein Verständnis der physikalischen Eigenschaften auf mikroskopischer Ebene, was häufig mit der genauen Charakterisierung der Elektronenstruktur gleichzusetzen ist. Eine Verbindung zwischen Theorie und Experiment ist hier besonders sinnvoll, denn werden praktisch immer mit Spin-Hamiltonoperatoren Spektren angepasst. Quantenchemische Rechnungen eignen sich in zunehmendem Maße zur mikroskopischen Deutung oder verlässlichen Bestimmung der Parameter von Spin-Hamiltonoperatoren. Umgekehrt gehen experimentelle Daten aber auch in die Evaluierung und gegebenenfalls die Kalibrierung theoretischer Methoden ein.

Die vorliegende Arbeit präsentiert eine integrative theoretische Untersuchung spektroskopischer Eigenschaften verschiedener biologischer vielfältiger und synthetischer Spincluster. Die quantenchemische Beschreibung setzt auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf der Ebene der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen an (Schrödinger-Gleichung, mit störungstheoretischer Behandlung der Spin-Bahn-Kopplung). Die Konstruktion effektiver Spin-Hamiltonoperatoren, mit der wir uns eingehend beschäftigen (und dabei bestehende Prozeduren erweitern), ermöglicht im Abgleich mit experimentellen Daten detaillierte Aussagen zur Elektronenstruktur.

Nach einer kurzen Exposition über FeS-Cluster, SMMs und die hier behandelten Systeme erläutere ich in Kapitel 2 das Spin-Hamiltonoperator-Modell, das die Simulation experimenteller Daten anhand weniger Parameter zulässt. Kapitel 3 fasst die Grundlagen der DFT-Rechnungen zusammen. Nach der Untersuchung der molekularen und elektronischen Struktur eines ungewöhnlichen [4Fe-3S]-Clusters aus Membran-

2

gebundenen Hydrogenasen des Aktivzentrums Kohlenmonoxidund von Dehydrogenasen in den Kapiteln 4 und 5, erläutern wir in Kapitel 6 die für SMMs sehr wichtigen Symmetrieeigenschaften der anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperatoren. Die Erweiterung des Spinprojektionsformalismus zur Ableitung eines Giant-Spin-Modells in dritter Ordnung der Störungstheorie nach anisotropen Beiträgen erlaubt in Kapitel 7 eine Revision von experimentell bestimmten EPR-Parametern eines Fe₃Cr-SMM. Mit Kapitel 8 schieben wir detaillierte Überlegungen ein, wie das Many-Spin-Problem auf eindeutige Weise auf einen effektiven Pseudospin-Hamiltonoperator abgebildet werden kann, wenn die isotrope Austauschkopplung zwischen Spinzentren nicht mehr dominiert. Vor allem für schwach gekoppelte Spincluster eignen sich diese Techniken zum Vergleich mit Parametern aus der Simulation von Spektren.

Für den zuerst entdeckten Einzelmolekülmagneten, die Klasse der Mn_{12} -Cluster, erlaubt die störungstheoretische Spinprojektion in Kapitel 9 ein weitgehendes mikroskopisches Verständnis der transversalen magnetischen Anisotropie. Es gelingt uns auch – erstmals im Zusammenhang mit Elektronenstruktur-Rechnungen – die magnetische Suszeptibilität von Mn_{12} korrekt zu beschreiben. Durch explizite Berechnung von Spektren erklären wir außerdem detailliert Übergänge zu angeregten Spinmultipletts, die in Neutronen-Streuexperimenten beobachtet wurden.^[1]

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht: Kapitel 4 (*J. Chem. Theory Comput.*, Lit. 14 im angehängten Literaturverzeichnis), Kapitel 7 (*Chem. Eur. J.*, Lit. 15) und Kapitel 9 (*J. Phys. Chem. A.*, Lit. 16).

1.1 EISEN-SCHWEFEL-CLUSTER

Als Kofaktoren in Metalloproteinen sind zahlreiche Cluster des Typs [2Fe-2S], [3Fe-4S] und [4Fe-4S] bekannt (s. Abbildung 1-1); ein einzigartiger [8Fe-7S]-Cluster (der P-Cluster) findet sich in Nitrogenase-Enzymen. High-Spin-Ionen Fe²⁺ ("ferrous", s = 2)

^[1] Auf den gelegentlichen Gebrauch geläufiger Anglizismen ("Energielevel", "Peak", "Least-Squares-Fit") wird in der vorliegenden Arbeit nicht gänzlich verzichtet. Gegenüber einer konsequenten Übersetzung oder Umgehung erschien die direkte Verwendung einiger englischer Fachtermini ("Strong-Exchange-Limit", "Zero-Field Splitting", etc.) zweckmäßiger. Begriffe des letzteren Typs werden aber in allen Fällen ausführlich erklärt bzw. bei erstmaliger Verwendung übersetzt.

und Fe³⁺ ("ferric", $s = \frac{5}{2}$) befinden sich in einer tetraedrischen Umgebung verbrückender Sulfidionen und terminaler Cysteinat-Seitenketten. Gegenüber den gewöhnlichen [2Fe-2S]-Systemen sind in den sogenannten Rieske-Zentren die beiden Cysteinat-Liganden des einen Fe-Zentrums ersetzt durch zwei Histidin-Seitenketten. Die würfelförmigen [4Fe-4S]-Cluster kann man sich aus zwei [2Fe-2S]-Rhomben aufgebaut denken. Durch formale Entfernung eines Fe-Atoms aus [4Fe-4S] erhält man die kubanoiden [3Fe-4S]-Cluster.



Abbildung 1-1: Repräsentative Beispiele für typische biologische Cluster [2Fe-2S], [4Fe-4S] und [3Fe-4S], entnommen aus Protein-Kristallstrukturen mit PDB-Codes 117H, 3B53 bzw. 7FDR. Fe-Atome sind als rostfarbene Kugeln dargestellt, S und C in gelb bzw. grün (H-Atome an den Cysteinat-Liganden wurden weggelassen).

Weil Oxidation bzw. Reduktion aufgrund ausgeprägter Delokalisierung von Elektronendichte über Fe- und S-Atome nur geringe Reorganisationsenergien (d.h. geringe strukturelle Änderungen) erfordern, eignen sich FeS-Cluster hervorragend zum Elektronentransfer.¹⁷ Die quantenmechanische schnellen Beschreibung der Elektronenstruktur ist anspruchsvoll, denn sie muss der Spinpolarisation an den offenschaligen Metallzentren, der Delokalisierung und nicht zuletzt der Austauschkopplung Rechnung tragen.¹⁸ Bei der spektroskopischen Charakterisierung spielen neben der Mößbauer-Spektroskopie auch EPR-Techniken eine herausragende Rolle,¹⁹ denn die Kopplung der Spins der offenschaligen Fe-Zentren führt für viele biologisch relevante Redoxzustände zu paramagnetischen Grundzuständen.

Um Bindung und Umwandlung eines Substrats zu ermöglichen, haben katalytisch aktive FeS-Kofaktoren meist einen von den beschriebenen konventionellen Clustern abweichenden, komplizierteren Aufbau. Tatsächlich sind einige der prominentesten Vertreter heterometallischer Natur. So enthält der achtkernige FeMo-Kofaktor [Mo-7Fe-9S-C] der Nitrogenasen ein Mo-Atom. Auch mehrere verschiedene FeNi-Cluster sind als Katalysezentren identifiziert worden. Beispielsweise enthalten NiFe-Hydrogenasen ein zweikerniges [Ni-Fe]-Aktivzentrum, Acetyl-CoenzymA-Synthasen einen sechskernigen NiFe-Cluster (A-Cluster) und NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen ein [4Fe-Ni-4S]-Zentrum (C-Cluster). Interessanterweise besitzen die Elemente Eisen und Nickel eine gewisse Sonderstellung: ihre Kerne haben die größten Bindungsenergien je Nukleon und Nickel ist das schwerste der "primären Elemente" der Supernova-Nukleosynthese.

In dieser Arbeit untersuche ich einen erst vor wenigen Jahren entdeckten [4Fe-3S]-Cluster anhand quantenchemischer Rechnungen. Dieser Cluster (s. Abbildung 1-2) bildet in Membran-gebundenen NiFe-Hydrogenasen (membrane bound hydrogenases, MBHs) Teil eines aus drei FeS-Clustern bestehenden Elektronentransfer-Relais. Seine außergewöhnliche Konstitution erlaubt es ihm, dem proximal gelegenen [Ni-Fe]-Aktivzentrum gleich zwei Elektronen bereitzustellen, um dessen Desaktivierung durch Sauerstoff zu verhindern. Mit der Motivation, einen Beitrag zu einem besseren Verständnis der charakteristischen Sauerstofftoleranz von MBHs zu leisten, führen wir einen Vergleich zwischen theoretisch berechneten und experimentellen Mößbauer-Daten durch und erhalten so detailliert Aufschluss über die Elektronenstruktur, insbesondere die Valenz- und Spinzustände der Fe-Ionen, und die Spinkopplung. Unsere Ergebnisse sollten auch Anreize schaffen für weitere spektroskopische Experimente zur Aufklärung der magnetischen Eigenschaften des proximalen Clusters.



Abbildung 1-2: C-Cluster der NiFe-CODH aus *Carboxydothermus hydrogenoformans* (links, aus PDB 3139^{20}), mit CN⁻ am Ni-Zentrum, und proximaler Cluster der MBH aus *Ralstonia Eutropha* (rechts, aus PDB 3RGW); Farbcode: Fe – rostfarben, Ni – türkis, S – gelb, O – rot, N – dunkelblau, C – grün (H-Atome wurden weggelassen).

Mittels DFT-Methoden untersuche ich spektroskopische Parameter auch für den katalytischen C_{red1}-Zustand und die Cyanid-inhibierte Form des C-Clusters (Abbildung 1-2) von NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen (carbon monoxide dehydrogenases, CODHs), eines Enzyms, das im globalen Kohlenstoffzyklus eine große Rolle spielt.²¹ Ein stark gekoppeltes Proton, das in ENDOR-Experimenten an C_{red1} beobachtet wurde, lässt sich in den Rechnungen auf ein Ni,Fe-verbrückendes Hydroxid zurückführen. Bei terminaler linearer Bindung von Cyanid an das diamagnetische Ni²⁺-Zentrum wird die experimentelle ¹³C-Hyperfeinkopplung im inhibierten Cluster in den Rechnungen gut reproduziert, was die Interpretation bekannter Kristallstrukturen²⁰ nachdrücklich unterstützt.

1.2 EINZELMOLEKÜLMAGNETE

Magnete im eigentlichen Sinne zeigen unterhalb einer kritischen Temperatur eine langreichweitige Ordnung zwischen einer unendlichen Anzahl gekoppelter Zentren. Im Gegensatz hierzu handelt es sich bei SMMs um einzelne Moleküle, die miteinander nicht wechselwirken und unterhalb einer charakteristischen Temperatur durch langsame Relaxation der Magnetisierung gekennzeichnet sind. Die hysteretischen Magnetisierungskurven von SMM-Kristallen stellen damit (zumindest in erster

Näherung) keinen Kollektiveffekt dar, sondern erklären sich über eine Ensemblemittelung aus den Eigenschaften der einzelnen Moleküle. Intermolekulare Wechselwirkungen können effizient durch große diamagnetische, meist organische Liganden unterdrückt werden, denn diese sorgen für eine deutliche Separation der offenschaligen Metallionen benachbarter Moleküle.

Magnetische Anisotropie vom Ising-Typ ("easy axis") stellt eine entscheidende Charakteristik fast aller SMMs dar und wird in erster Näherung – indem das gekoppelte System als ein einzelner kollektiver Spin S betrachtet wird – durch einen Spin-Hamiltonoperator $D\hat{S}_{z}^{2}$ beschrieben (s. Abbildung 1-3). Der Vektor des magnetischen Moments eines Moleküls ist dann bevorzugt entlang einer ausgezeichneten Achse (der "leichten" Achse, der z-Achse) orientiert. Die thermische Umorientierung der Magnetisierung gehorcht dem Arrhenius-Gesetz (Aktivierungsenergie DS^2). Allgemein sind also ein hoher Gesamtspin und große axiale Anisotropie erforderlich, um schnelle Relaxation der Magnetisierung zu verhindern.⁸ Die Barriere kann aber auch quantenmechanisch durchtunnelt werden; transversale ZFS-Terme (die nicht mit \hat{S}_{z} kommutieren) senken die Barriere effektiv ab. Das Quantentunneln der Magnetisierung (OTM^{22,23}) macht sich bei niedriger Temperatur darin bemerkbar, dass sich die makroskopische Magnetisierung einer Probe für bestimmte Stärken des longitudinalen (d.h. entlang der leichten Achse angelegten) Magnetfeldes sprunghaft ändert. Diese resonanten Feldstärken sind dadurch gekennzeichnet, dass ein thermisch besetzter, metastabiler Zustand stark mit einem Zustand mit gegensätzlicher Orientierung des magnetischen Moments wechselwirkt (in Resonanz tritt). Die Separation zwischen den Resonanzfeldstärken erlaubt eine erste Abschätzung der Größe von D (und eventueller Korrekturen höherer Ordnung zur axialen Anisotropie), während die Wahrscheinlichkeit des Tunnelns (als Funktion der Geschwindigkeit, mit der die Feldstärke geändert wird) die intrinsische transversale Anisotropie (und gegebenenfalls auch äußere Einflüsse wie dipolare Felder, Hyperfeinkopplungen, etc.) charakterisiert. Tunneln zwischen Zuständen mit gegensätzlicher Orientierung des magnetischen Momentvektors wird allgemein durch hohe Molekülsymmetrie und hohen Gesamtspin unterdrückt.^{24,25}

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Energieniveaus (paarweise entartet, außer für M = 0) eines S = 10 Systems (z.B. Mn₁₂) mit uniaxialer Anisotropie vom Ising-Typ, beschrieben (in erster Näherung) durch einen Nullfeld-Hamiltonoperator DS_z^2 . ZFS-Terme, die nicht mit S_z kommutieren ("transversale Anisotropie") führen dazu, dass Zustände mit definierter Projektion auf die z-Achse allgemein keine Energieeigenzustände mehr sind und heben paarweise Entartungen (teilweise) auf. Die so hervorgerufene Tunnelaufspaltung Δ ist exemplarisch (stark vergrößert) für das $M = \pm 8$ Paar dargestellt (in Mn₁₂ ist die Tunnelaufspaltung in diesem Paar durch die tetragonale Symmetrie erlaubt, im $M = \pm 9$ Paar dagegen verboten).

Langsame Relaxation der Magnetisierung (mehrere Monate bei $T = 2 \text{ K}^8$) wurde zuerst für das zuvor von Lis²⁶ synthetisierte Molekül [Mn₁₂O₁₂(CH₃CO₂)₁₆(H₂O)₄] ("Mn₁₂ac") beobachtet (Abbildung 1-4).^{27–29} Seither sind viele weitere Einzelmolekülmagnete hergestellt worden. Neben den zahlreichen spingekoppelten Clustern wächst in jüngerer Zeit auch das Interesse an magnetischen Molekülen mit einem einzelnen offenschaligen Metallzentrum (single-ion magnets, SIMs).^{30,31} Die nahe verwandten Vertreter der experimentell am besten untersuchten Familie der Mn₁₂-Cluster besitzen auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus aber nach wie vor den Status einer *Drosophila*.³² Verschiedentliche theoretische Anstrengungen zur Bestimmung der effektiven Wechselwirkungen zwischen den zwölf Spinzentren konnten die unterschiedlichen experimentellen Daten bisher nicht befriedigend erklären.



Abbildung 1-4: In dieser Arbeit untersuchte Einzelmolekülmagnete: links Fe₃Cr ([Fe₃Cr(L)₂(dmp)₆], H₃L = MeC-(CH₂OH)₃, Hdmp = Dipivaloylmethan; in der Kristallstruktur aus Lit. 33 haben wir ^{*t*}Bu-Gruppen für die bessere Übersicht weggelassen); rechts: Mn₁₂ ([Mn₁₂O₁₂(^{*t*}Bu–CH₂CO₂)₁₆(CH₃OH)₄],³⁴ ^{*t*}Bu-Gruppen durch Methyl-Gruppen ersetzt). Farbcode: Fe – rostfarben, Mn³⁺ – türkis, Mn⁴⁺ – dunkelblau, Cr – grau-violett, O – rot bzw. pink (entlang der Jahn-Teller-Achsen, s. Kapitel 9), C – grau. H-Atome sind nicht gezeigt.

Auf der Grundlage der von uns berechneten Austauschkopplungen und Nullfeldtensoren der einzelnen Mn-Spinzentren gelingt es – erstmals im Zusammenhang mit Elektronenstruktur-Rechnungen – die magnetische Suszeptibilität von Mn_{12} korrekt zu beschreiben (Kapitel 9). Auch gelangen wir zu einem detaillierten Verständnis der in INS-Experimenten beobachteten Übergänge zu angeregten Multipletts.

Bei niedriger Temperatur und nicht zu schwacher Austauschkopplung zwischen den Zentren, kann ein Spincluster häufig als ein einzelner effektiver Spin behandelt werden. Um DFT-Ergebnisse dann mit den Parametern (z.B. effektive Nullfeldaufspaltungen oder Hyperfeinkopplungen) aus Anpassungen von Spektren zu vergleichen, muss ein entsprechender Einzelspin-Hamiltonoperator konstruiert werden. Die erforderlichen Spinprojektionstechniken stellen ein übergreifendes Thema dieser Arbeit dar. Während für die hier behandelten biologischen Cluster im Rahmen der experimentellen und rechnerischen Genauigkeit nur Kenntnis der Heisenberg-Austauschkopplungen

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

erforderlich ist, ist die Spinprojektion für die im zweiten Teil behandelten SMMs erheblich komplizierter, denn verschiedene Austauschmultipletts werden durch die Spin-Bahn-Kopplung gemischt. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, haben wir in der dritten Ordnung der Störungstheorie allgemeine Gleichungen hergeleitet und in einer Anwendung auf den Fe₃Cr-SMM (s. Abbildung 1-4) zu einer Revision von experimentell bestimmten Parametern genutzt. Wir schlagen außerdem vor, wie sich die Anpassung von EPR-Spektren ähnlicher Systeme vereinfachen ließe. Die störungstheoretische Spinprojektion erlaubt erstmals auch ein weitgehendes Verständnis der transversalen und axialen magnetischen Anisotropie von Mn₁₂.

Bisher kaum Beachtung gefunden haben die Symmetrieeigenschaften der zur Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Spinclustern eingesetzten anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperatoren (many-spin Hamiltonians, MSHs); kurze Erklärungen zu diesem Punkt gibt daher Kapitel 6. Die hohe Symmetrie der SMMs nutzen wir hauptsächlich in qualitativer Weise: Symmetrieanalysen erklären die sehr unterschiedlichen Beiträge der verschiedenen angeregten Multipletts zur effektiven transversalen Anisotropie in Mn_{12} und zeigen, weshalb störungstheoretische Spinprojektion in zweiter Ordnung für das Fe₃Cr-System nicht hinreicht.

In schwach gekoppelten Clustern müssen isotrope und anisotrope Terme im Spin-Hamiltonoperator gleichzeitig behandelt werden. Die an Fe₃Cr und Mn₁₂ dargestellte störungstheoretische Spinprojektion ist dann nicht mehr sinnvoll. Für Kramers-Systeme ist die formale Betrachtung eines (im Nullfeld entarteten) Dubletts als $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospin sehr nützlich und unzählige Male verwendet worden. Aber erst in jüngerer Zeit wurde systematisch untersucht, wie sich der Pseudospin eindeutig definieren lässt, sodass etwa die absoluten Vorzeichen der Komponenten des *g*-Tensors festgelegt werden. Erstmals im Zusammenhang mit mehrkernigen hochsymmetrischen Spinclustern wenden wir hierfür in Kapitel 8 das Konzept des Γ -Pseudospins an. Neben unserer theoretischen Behandlung von $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ übertragen wir die zuvor von anderen Autoren entwickelten Ideen zur eindeutigen Definition eines $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperators für drei im Nullfeld nichtentartete Zustände auf das Many-Spin-Modell. Mit Fortschritten in der experimentellen Erprobung magnetischer Eigenschaften von synthetischen oder biologischen Spinclustern sollten die beschriebenen Techniken an Bedeutung gewinnen. Kapitel 1 Einleitung

2 Spin-Hamiltonoperatoren

2.1 MANY-SPIN-MODELL

Experimentelle Beobachtungen an austauschgekoppelten Spinclustern werden gewöhnlich mithilfe eines effektiven Spin-Hamiltonoperators zusammengefasst und interpretiert. Im Many-Spin-Modell wird ein System allein durch die Freiheitsgrade der durch die offenschaligen Atome dargestellten lokalen Spinzentren beschrieben. Die Anpassung von Spektren oder Suszeptibilitätskurven ist dann gleichbedeutend mit dem Auffinden einer geeigneten Parametrisierung eines Many-Spin-Hamiltonoperators (many-spin Hamiltonian, MSH), der den relevanten Teil des molekularen Energiespektrums (bis $E \approx kT$), die magnetischen Momente der einzelnen Zustände und – über eine geeignete Vorschrift – die Intensitäten spektroskopischer Übergänge möglichst gut annähert.

Bencini und Gatteschi merken an, dass "The main difficulty related to the spin Hamiltonian model is the justification of the model itself."¹² Allerdings legen fundamentale Symmetrieüberlegungen der Form des Hamiltonoperators Beschränkungen auf. So muss der Hamiltonoperator eines isolierten Systems unabhängig von der Orientierung des verwendeten Koordinatensystems³⁵ sowie invariant unter der Operation der Zeitumkehr sein.^{12,36,[2]}

Gl. (2.1) definiert die nach Heisenberg,³⁷ Dirac³⁸ und van Vleck³⁹ benannte Austauschwechselwirkung zwischen zwei Spinzentren \mathbf{s}_1 und \mathbf{s}_2 , die im MSH-Modell meist den wichtigsten Beitrag darstellt:^[3]

$$H^{(0)} = J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \tag{2.1}$$

Als Lösung niedrigster Energie des Austausch-Hamiltonoperators (häufig auch nur als Heisenberg-Modell bezeichnet) findet je man, nach Vorzeichen der Kopplungskonstanten, ein Spin-Multiplett mit $S = s_1 + s_2$ (ferromagnetische Kopplung, J < 0) bzw. $S = |s_1 - s_2|$ (antiferromagnetische Kopplung, J > 0). Bei einer größeren Zahl von Spinzentren, allgemein $H^{(0)} = \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$, kann die Kopplung zwischen zwei weit entfernten Zentren meist vernachlässigt werden. $H^{(0)}$ kommutiert mit dem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_{i} \mathbf{s}_{i}$ und unterteilt die Zustände des Hilbertraums der Dimension $\prod_{i} (2s_i + 1)$ in Spinmultiplets. Die Zustände eines Multipletts mit Spin S (Eigenzustände von S^2 zum Eigenwert S(S+1)) sind durch ihre magnetische Quantenzahl M, den Eigenwert von S_z , unterschieden, M = -S, -S+1, ... + S.

Trotz ihrer großen Bedeutung für den kollektiven Magnetismus von Kristallen elektrischer Isolatoren ist die Austauschwechselwirkung streng genommen keine magnetische Wechselwirkung.⁴⁰ Unter Berücksichtigung des Pauliprinzips erklärt sie sich hauptsächlich aus der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen.³⁷

^[2] Wenn auch die Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld **B** enthalten ist (Zeeman-Term), muss gelten $\Theta H(\mathbf{B})\Theta^{-1} = H(-\mathbf{B})$, d.h. das System ist invariant unter Zeitumkehr, wenn das Magnetfeld formal als Teil des Systems behandelt wird.⁷⁵

^[3] Ich verzichte in diesem Kapitel auf das Caret, welches in dieser Arbeit sonst einen Operator kennzeichnet, d.h. ich schreibe \mathbf{s}_1 anstelle von $\hat{\mathbf{s}}_1$ etc.

Relativistische Effekte, vor allem die Spin-Bahn-Kopplung, lassen sich effektiv durch anisotrope Terme erfassen, welche die Spinsymmetrie brechen (also nicht mit **S** kommutieren^[4]). Die wichtigsten Beiträge dieser Art enthält Gl. (2.2):

$$H^{(1)} = \sum_{i} \mathbf{s}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \mathbf{s}_{i} + \sum_{i < j} \mathbf{s}_{i} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{s}_{j} + \mu_{B} \sum_{i} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{i} \cdot \mathbf{s}_{i}$$
(2.2)

Das Zusammenspiel zwischen Spin-Bahn-Kopplung und dem anisotropen Ligandenfeld an einem Spinzentrum hebt die Entartung der $(2s_i + 1)$ magnetischen Levels eines Spins \mathbf{s}_i auch ohne angelegtes Magnetfeld zumindest teilweise auf.^[5] Diese sogenannte Nullfeldaufspaltung wird durch den Term $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{s}_i$ dargestellt (zero-field splitting, ZFS) und durch den symmetrischen **ZFS-Tensor** D. parametrisiert. $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{s}_i \equiv \sum_{a,b} s_{i,a} s_{i,b} D_{i,ab}$, mit a = x, y, z und b = x, y, z. Die anisotrope symmetrische Kopplung $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \mathbf{s}_i$ wird häufig in der Punkt-Dipol-Näherung behandelt, kann aber auch Spin-Bahn-Beiträge haben.^{12,41} Die Zeeman-Wechselwirkung mit dem externen Magnetfeld **B** wird durch lokale (anisotrope) g-Tensoren parametrisiert.

Lokale ZFS höherer Ordnung, effektive Mehrzentrenterme und andere prinzipiell erlaubte Beiträge sollten in den meisten Fällen eine untergeordnete Rolle spielen¹² und werden zur Interpretation experimenteller Daten nur extrem selten benötigt. Es soll aber erwähnt werden, dass in jüngerer Zeit ab initio-Rechnungen an einigen speziellen zweikernigen Clustern auf sonst nie berücksichtigte anisotrope hindeuteten.42-45 Austauschwechselwirkungen Auch die Kopplung zwischen Elektronen- und Kernbewegung kann störungstheoretisch im MSH-Modell untergebracht werden und führt beispielsweise zu biquadratischen Austauschtermen $j(\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2)^2$.^{12,46}

Die Eindeutigkeit des MSH-Fits ist nicht immer gegeben. Beispielsweise können durch temperaturabhängige Messungen der statischen magnetischen Suszeptibilität die

^[4] Bei Vorliegen von identischen und isotropen *g*-Tensoren kommutiert der Zeeman-Term mit S^2 und der Komponente des Spins in Feldrichtung, $B \cdot S$.

^[5] Der relative Beitrag der Spin-Spin-Kopplung ist für Übergangsmetallkomplexe meist kleiner, für Triplettzustände organischer Verbindungen aber dominant.

Kopplungskonstanten nicht eindeutig bestimmt werden, wenn nicht ausreichend viele Spinmultipletts thermisch besetzt sind oder die Zahl unabhängiger Austauschpfade zu groß ist.⁴⁷ Verlässliche, physikalisch korrekte Parameter liefern oft erst verschiedene komplementäre Experimente oder – in zunehmendem Maße – quantenchemische Rechnungen. Eine direkte Berechnung magnetischer Eigenschaften (Suszeptibilitäten, EPR-Spektren etc.) ist durch Lösung des relativistischen Vielelektronen-Problems zwar prinzipiell möglich, für mehrkernige Spincluster aber praktisch undurchführbar. Die theoretische Behandlung braucht daher das Many-Spin-Modell als Zwischenhalt, um eine Verbindung zwischen Elektronenstruktur und magnetischen Eigenschaften herzustellen, auch um den stärker phänomenologischen Giant-Spin-Hamiltonoperator (GSH) abzuleiten (s. nächster Abschnitt). Quantenchemische Rechnungen (*ab initio* und DFT) haben daher die Berechnung von MSH-Parametern als vordergründiges Ziel.

Seit der Einführung des Konzepts der Austauschwechselwirkung sind im Hinblick auf ein mikroskopisches Verständnis der verschiedenen Terme des Spin-Hamiltonoperators beträchtliche Fortschritte erzielt worden. Einige Meilensteine, etwa die Unterscheidung von Superaustausch, direktem Austausch und Doppelaustausch durch Anderson,⁴⁸ erste Berechnungen von Austauschkopplungen für Dimere auf Grundlage der Molekülorbital-Theorie (s. z.B. Lit. 13, 49, 50), und für mehrkernige Cluster mithilfe der Broken-Symmetry-DFT-Methode,^{51,52} werden in Lit. 12 nachgezeichnet. Ausgehend von einem Modell mit zwei nichtwechselwirkenden High-Spin-Übergangsmetallzentren leiteten Noodleman und Case in zweiter Ordnung der Störungstheorie einen Heisenberg-Hamiltonoperator der Form $Js_1 \cdot s_2$ her und verschiedenen (positiven die oder negativen) analysierten Beiträge zur Kopplungskonstanten. Die Autoren begründen besonders detailliert den Wert der zuvor entwickelten^{53,54} Broken-Symmetry-Technik (BS), vor allem in Verbindung mit DFT-Methoden. In der Folge ist die BS-DFT-Technik in zahllosen Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität austauschgekoppelter Cluster zum Einsatz gekommen, und die Palette der rechnerisch zugänglichen Eigenschaften ist im Laufe des vergangenen Jahrzehnts um Hyperfeinkopplungs- und g-Tensoren,^{55,47} ZFS-Tensoren⁵⁶ und symmetrischen anisotropen Austausch⁴¹ erweitert worden. Die wichtigsten Punkte im Hinblick auf die Berechnung der uns interessierenden "magnetischen" Eigenschaften gebe ich in Kapitel 3 an.

Im Anhang zu diesem Kapitel definiere ich die Klasse der irreduziblen Tensoroperatoren, die in der Quantentheorie des Drehimpulses im Zusammenhang mit dem Wigner-Eckart-Theorem eine herausragende Rolle spielen und für den praktischen Umgang mit Spin-Hamiltonoperatoren wichtig sind.

2.2 GIANT-SPIN-MODELL

2.2.1 Giant-Spin-Hamiltonoperator im Strong-Exchange-Limit

Für die meisten austauschgekoppelten Cluster dominiert die isotrope Strong-Exchange-Limit ist eine Austauschkopplung. In diesem sogenannten störungstheoretische Behandlung erster Ordnung der anderen (kleineren) Terme (ZFS, Hyperfein- und Zeeman-Wechselwirkung) äußerst praktisch.¹² Nach dem Wigner-Eckart-Projektionstheorem (s. Anhang zu diesem Kapitel) sind in den Zuständen eines nichtentarteten Austauschniveaus die im MSH-Raum definierten irreduziblen Tensoroperatoren (ITOs, s. Anhang) proportional zu ITOs des Gesamtspins. Eine entsprechende äquivalente Ersetzung der Many-Spin-Operatoren führt auf einen Giant-Spin-Hamiltonoperator (GSH), der nur im Raum der (2S+1) Zustände des betreffenden Spinmultipletts definiert ist. Sofern also nur ein einzelnes Multiplett von Interesse ist (EPR-Spektren zeigen meist nur Übergänge zwischen Zuständen eines einzelnen Multipletts), kann das quantenmechanische System damit auf die Freiheitsgrade eines kollektiven Spins S reduziert werden. S transformiert sich unter Drehungen und Zeitumkehr wie ein Drehimpuls (ein Spin) und stimmt in erster Ordnung mit dem Gesamtspin des Many-Spin-Systems überein.

Gl. (2.3) gibt die übliche Form des GSH-Modells an. Die Zeeman-Wechselwirkung wird durch den *g*-Tensor **g** parametrisiert, die Nullfeldaufspaltung wird ausgedrückt durch die (erweiterten⁵⁷) Stevens-Operatoren,⁵⁸ O_k^q , mit reellen ZFS-Parametern B_k^q .^[6]

$$\overline{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \sum_{k=2,4,\dots} \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q O_k^q(\mathbf{S})$$
(2.3)

^[6] Es ist **S** die Operatorvariable von $O_k^q(\mathbf{S})$. Bildlich veranschaulicht werden einige Stevens-Operatoren in Abschnitt 9.2.2.

Die Forderung nach Invarianz unter Zeitumkehr beschränkt die Stufe *k* der ZFS-Terme auf gerade Zahlen, denn $\Theta O_k^q(\mathbf{S})\Theta^{-1} = (-1)^k O_k^q(\mathbf{S})$; **S** ist ungerade unter Zeitumkehr, $\Theta \mathbf{S}\Theta^{-1} = -\mathbf{S}$. Verglichen mit dem MSH-Modell vereinfacht die geringere Dimension des GSH-Zustandsraums die numerische Behandlung stark; die vollständige Diagonalisierung skaliert in etwa kubisch mit der Dimension des Hilbertraums.^{12,59} Im beschriebenen Strong-Exchange-Limit ist eine Abbildung MSH \rightarrow GSH ziemlich einfach (s. Lit. 12 und Anhang zu diesem Kapitel), sodass ein (anisotroper) MSH direkt auf seine Kompatibilität mit spektroskopischen Daten getestet werden kann.

2.2.2 Van Vleck-Transformation

Schon vor langer Zeit wurde erkannt, dass in schwächer gekoppelten Systemen dem Mischen von Spinmultipletts ("S-Mixing"60,61), verursacht durch lokale ZFS⁶²⁻⁶⁴ oder antisymmetrischen Austausch,⁶⁵ Rechnung getragen werden muss. So weisen die Dublett-Grundzustände einiger zweikerniger (auch biologischer) Komplexe als Kennzeichen des sogenannten "D/J-Mixing"^{62–64} (ein Spezialfall des S-Mixing, hervorgerufen durch lokale ZFS) einen bemerkenswerten "Transfer" von effektiver Hyperfeinanisotropie auf (s. Kapitel 8).^{66–68} Die Bedeutung des S-Mixing ist später auch für SMMs erkannt worden.^{60,61,69} Die MSH-Eigenzustände besitzen zwar keinen definierten Spin mehr, im Rahmen der Störungstheorie zweiter oder höherer Ordnung ist es aber weiterhin möglich, eine Gruppe von (2S+1) Zuständen, welche im Grenzfall starken isotropen Austauschs ein nichtentartetes Multiplett mit Spin S bilden, durch einen GSH zu beschreiben, der die S-Mixing Korrekturen effektiv erfasst. Gegenüber einer Behandlung in erster Ordnung werden die Parameter des Giant-Spin-Modells modifiziert ("renormiert"⁶⁰), für S > 1 treten im Allgemeinen auch zusätzliche Nullfeldund Zeeman-Terme auf, die höherer Ordnung im effektiven Spin (bis 2S) und oft für ein Verständnis experimenteller Beobachtungen erforderlich sind.

Für den störungstheoretischen Formalismus teilen wir den MSH auf in einen isotropen Anteil $H^{(0)}$ und eine anisotrope Störung $H^{(1)}$:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)} \tag{2.4}$$

Das vorliegende Problem der entarteten Störungstheorie kann bis zur dritten Ordnung nach einer einfachen, oft nach J. H. van Vleck benannten Prozedur gelöst werden, die in der Quantenchemie beispielsweise bei der Berechnung von molekularen Hyperfein- und *g*-Tensoren, Kernabschirmungs- und ZFS-Tensoren, oder Austauschkopplungkonstanten Anwendung findet.^{12,70,71} Nach dieser Technik leiten wir einen zum GSH äquivalenten effektiven Hamiltonoperator ab, der im Raum der (2S+1) Zustände des nichtentarteten Referenz-Multipletts definiert ist und die Energien korrekt bis zur dritten Ordnung liefert. Die unitäre van Vleck-Transformation wird von Zare⁷² am Beispiel der Kopplung zwischen Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgraden in Molekülen hergeleitet. Die Gleichungen gelten genau so aber auch für das Problem des *S*-Mixing im Many-Spin-Modell und sind hier in geeignet angepasster Notation angegeben:

$$\overline{H}_{0,MM'} \equiv \langle \tau, M | H^{(0)} | \tau, M' \rangle = E_{\tau} \delta_{MM'}$$
(2.5)

$$\overline{H}_{1,MM'} \equiv \langle \tau, M | H^{(1)} | \tau, M' \rangle \tag{2.6}$$

 $(\mathbf{1},\mathbf{7})$

$$\bar{H}_{2,MM'} \equiv \sum_{\substack{\tau' \neq \tau, \\ M''}} \frac{\langle \tau, M | H^{(1)} | \tau', M'' \rangle \langle \tau', M'' | H^{(1)} | \tau, M' \rangle}{E_{\tau} - E_{\tau'}}$$
(2.7)

$$\begin{split} \bar{H}_{3,MM''} &= \sum_{\substack{\tau' \neq \tau, \\ M'}} \sum_{\substack{\tau' \neq \tau, \\ M''}} \frac{\langle \tau, M | H^{(1)} | \tau', M' \rangle \langle \tau', M' | H^{(1)} | \tau', M' \rangle \langle \tau', M' | H^{(1)} | \tau, M'' \rangle}{(E_{\tau'} - E_{\tau})(E_{\tau''} - E_{\tau})} \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\tau' \neq \tau, \\ M'}} \sum_{\substack{M''}} \frac{\langle \tau, M | H^{(1)} | \tau', M' \rangle \langle \tau', M' | H^{(1)} | \tau, M'' \rangle \langle \tau, M'' | H^{(1)} | \tau, M''' \rangle}{(E_{\tau'} - E_{\tau})^2} \end{split}$$
(2.8)
$$- \frac{1}{2} \sum_{\substack{\tau' \neq \tau, \\ M'}} \sum_{\substack{M''}} \frac{\langle \tau, M | H^{(1)} | \tau, M'' \rangle \langle \tau, M'' | H^{(1)} | \tau', M' \rangle \langle \tau', M' | H^{(1)} | \tau', M'' \rangle}{(E_{\tau'} - E_{\tau})^2} \end{split}$$

Gl. (2.5) gibt einfach die Heisenberg-Energie des Referenzmultiplett an, Gl. (2.6) entspricht dem Strong-Exchange-Limit. Die S-Mixing-Beiträge zweiter und dritter Ordnung werden durch Gl. (2.7) bzw. (2.8) erfasst. Ein Multiplett wird vollständig durch das Label τ spezifiziert, aber wir ordnen diesem Label manchmal noch die Gesamtspin-Quantenzahl S bei. Die Zustände nullter Ordnung (Eigenzustände von $H^{(0)}$) bezeichnen wir mit $|\tau, M\rangle$ (für das Referenz- oder Grundzustandsmultiplett) bzw. $|\tau', M'\rangle$ (für angeregte, beigemischte Multipletts).

Aus dem effektiven Hamiltonoperator $\overline{H} = \overline{H}_1 + \overline{H}_2 + \overline{H}_3$ kann sofort der GSH abgeleitet werden. Für die Matrixelemente des GSH zwischen Zuständen des effektiven

Spins S – dieser im Raum des GSH definierte Operator darf nicht mit dem Gesamtspin-Operator des Many-Spin-Systems verwechselt werden – gilt:⁷³

$$\langle S, M | H_{\text{GSH}} | S, M' \rangle \equiv \langle \tau S, M | \overline{H} | \tau S, M' \rangle$$
 (2.9)

Nachfolgend wird zwischen \overline{H} und H_{GSH} nicht mehr unterschieden.

In Bezug auf HF-EPR-Daten wende ich die Spinprojektion in dritter Ordnung in Kapitel 7 auf einen Fe₃Cr-SMM und in Kapitel 9 auf den Mn₁₂-Cluster an. Außerdem gebe ich in Kapitel 6 einen allgemeinen analytischen Ausdruck für \overline{H}_3 an. Ein entsprechender, zuvor hergeleiteter⁷⁴ Ausdruck für \overline{H}_2 wird im Anhang zu Kapitel 8 verwendet, um spezielle Gleichungen für Dimere mit $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand aufzustellen.

Allgemein kann der GSH als Summe sphärischer Skalarprodukte (s. Anhang) zwischen Giant-Spin-ITOs $\mathbf{T}^{(k)}(\mathbf{S})$ und Wechselwirkungstensoren $\mathbf{b}^{(k)}$ geschrieben werden, $b_a^{(k)} = (-1)^q \{ b_{-q}^{(k)} \}^*$:

$$\overline{H} = \sum_{k,q} (-1)^q b_{-q}^{(k)} T_q^{(k)}(\mathbf{S})$$
(2.10)

Die Entwicklung von \overline{H} nach ITOs (bzw. Stevens-Operatoren) ist einfach.⁷⁴ Zusammenfassend ist das Ziel der störungstheoretischen Spinprojektion also die Berechnung der Komponenten der sphärischen Tensoren **b**^(k) bei gegebenem MSH.

Wenn das GSH-Modell nicht brauchbar ist, etwa weil Übergänge zwischen verschiedenen Multipletts interessieren, kann man für die Berücksichtigung anisotroper Wechselwirkungen noch immer von einzelnen Spinmultipletts ausgehen und den MSH im Unterraum der Zustände dieser energetisch niedrigsten Multipletts diagonalisieren. Für den Mn_{12} -Cluster verfahren wir zur Berechnung von INS-Spektren und magnetischer Suszeptibilität genau so.

ANHANG: DREHIMPULSTHEORIE UND TENSOREN

Eine sehr nützliche knappe Einführung in die Kopplung von Drehimpulsen und irreduzible Tensoroperatoren, mit vielen Verweisen auf die weiterführende Literatur (z.B. Zare⁷²) findet sich im Anhang des Buchs von Lueken.⁴⁰ Eine ausführlichere Darstellung der Quantentheorie des Drehimpulses gibt Kapitel 3 von Sakurai.⁷⁵ An diesen Quellen und Lit. 70 orientiere ich mich für eine kurze Darstellung der für die Anwendungen in den Folgekapiteln wichtigsten Punkte. Einige Aussagen spezialisiere ich der Einfachheit halber auf Spin-Hamiltonoperatoren, statt sie ganz allgemein zu formulieren. Die Kopplung zweier Drehimpulse (Clebsch-Gordan-Koeffizienten) soll als bekannt vorausgesetzt sein.

Die isotrope Austauschkopplung stellt im MSH-Modell für einen Spincluster häufig die dominierende Wechselwirkung dar und bildet den Ausgangspunkt für eine nachfolgende Behandlung kleinerer anisotroper Terme (lokale ZFS etc.).

$$H^{(0)} = \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$
(2.11)

 $H^{(0)}$ kommutiert mit dem Gesamtspin $\mathbf{S} = \sum_{i} \mathbf{s}_{i}$, $[H^{(0)}, \mathbf{S}] = 0$, und ist damit per Definition ein skalarer Operator. Aus den bekannten Kommutatorbeziehungen (in Einheiten von \hbar): $[S_{x}, S_{y}] = iS_{z}$, $[S_{y}, S_{z}] = iS_{x}$, $[S_{z}, S_{x}] = iS_{y}$, welche sich wiederum ableiten aus der quantenmechnischen Definition des Gesamtdrehimpulses – hier durch \mathbf{S} dargestellt – als Erzeugende von Drehungen, folgt, dass die Eigenzustände von $H^{(0)}$ gleichzeitig als Eigenfunktionen von $\mathbf{S}^{2} = S_{x}^{2} + S_{y}^{2} + S_{z}^{2}$ und S_{z} gewählt werden können. Die Eigenfunktionen werden zu Spinmultipletts zusammengefasst (s.o.). So ist $|\tau S, M\rangle$ ein Zustand eines durch τ spezifizierten Multipletts mit Spin S und einem S_{z} - Eigenwert M; $\mathbf{S}^{2} | \tau S, M \rangle = S(S+1) | \tau S, M \rangle$. In der meist verwendeten und hier ohne Ausnahme befolgten Condon-Shortley-Phasenkonvention gilt:

$$\left\langle \tau'S', M' \middle| S_{\pm} \middle| \tau S, M \right\rangle = \sqrt{S(S+1) - M(M\pm 1)} \delta_{\tau',\tau} \delta_{M',M\pm 1}$$
(2.12),

mit $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, und:

$$\langle \tau' S', M' | S_z | \tau S, M \rangle = M \delta_{\tau', \tau} \delta_{M', M}$$
 (2.13)
Ein Zustands-Ket $|\Psi\rangle$ wird unter einer Drehung des physikalischen Systems um einen Winkel φ um die durch den Einheitsvektor **n** gegebene Achse in den Zustand $|\Phi\rangle$ überführt:

$$\left|\Phi\right\rangle = e^{-i\varphi(\mathbf{n}\cdot\mathbf{S})}\left|\Psi\right\rangle \tag{2.14}$$

Unter beliebigen Drehungen transformieren sich die (2S+1) Funktionen eines Multipletts untereinander nach den Wigner-Rotationsmatrizen (*D*-Matrizen):^[7]

$$R|S,M\rangle = \sum_{q'} |S,M'\rangle D_{M',M}^{(S)}(R)$$
 (2.15)

Die *D*-Matrizen sind die (2S+1)-dimensionalen irreduziblen Darstellungen der Gruppe SU(2) (für halb- und ganzzahliges *S*) bzw. der dreidimensionalen Drehgruppe SO(3) (für ganzzahliges *S*). Wenn die Rotation durch die drei Euler-Winkel α , β und γ parametrisiert wird, gilt für die Matrixelemente:

$$D_{M',M}^{(S)}(\alpha,\beta,\gamma) = \langle S,M' | e^{-i\alpha S_z} e^{-i\beta S_y} e^{-i\gamma S_z} | S,M \rangle = e^{-i\alpha M'} d_{M',M}^{(S)}(\beta) e^{-i\gamma M}$$
(2.16)

Für die Elemente der reduzierten Rotationsmatrix $d_{M',M}^{(S)}(\beta) \equiv D_{M',M}^{(S)}(0,\beta,0)$ kann eine geschlossene Formel hergeleitet werden.⁷⁵ Die einfachsten Funktionen (mit kleinem *S*) sind z.B. in Lit. 72 tabelliert.

Der Gesamtspin S oder die Einzelspins s_i werden als Vektoroperatoren bezeichnet, denn ihre Erwartungswerte transformieren sich unter Drehungen genau so, wie man es von einem klassischen Vektor erwartet:

$$\langle \Phi | S_i | \Phi \rangle = \sum_{j=x,y,z} R_{ij} \langle \Psi | S_j | \Psi \rangle, \quad i = x, y, z$$
 (2.17)

Dabei ist R_{ij} das Element in der *i*-ten Zeile und *j*-ten Spalte der orthogonalen Rotationsmatrix **R**. Wir können Gl. (2.17) dann kompakt schreiben als:

$$\langle \Phi | \mathbf{S} | \Phi \rangle = \mathbf{R} \cdot \langle \Psi | \mathbf{S} | \Psi \rangle$$
 (2.18)

In einem rechtshändigen Koordinatensystem haben die Rotationsmatrizen für Drehungen um die x-, y- und z-Achse (Einheitsvektoren i, j, k) die Form:^[8]

^[7] Das Multiplett-Label τ lasse ich weg.

$$\mathbf{R}(\mathbf{i},\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & -\sin\varphi \\ 0 & \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}, \ \mathbf{R}(\mathbf{j},\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & 0 & \sin\varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\varphi & 0 & \cos\varphi \end{pmatrix}, \ \mathbf{R}(\mathbf{k},\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(2.19)

Skalare Operatoren und Vektoroperatoren stellen zwei wichtige Spezialfälle der sogenannten irreduziblen Tensoroperatoren dar.

Irreduzible Tensoroperatoren. Mit dem Ziel der Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems zur Berechnung von Matrixelementen zwischen Drehimpulseigenzuständen stellen die sogenannten irreduziblen Tensoroperatoren (ITOs) eine wichtige Operatorklasse dar.

Wir definieren zunächst, was unter der Transformation eines Operators zu verstehen ist (stark angelehnt an Lit. 70).

Die Anwendung eines Operators T auf einen Zustandsvektor $|\Psi\rangle$ ergebe den Zustand $|\Phi\rangle$:

$$\left|\Phi\right\rangle = T\left|\Psi\right\rangle \tag{2.20}$$

Eine Symmetrietransformation^[9] *R* überführe $|\Psi\rangle$ in $|\overline{\Psi}\rangle$ und $|\Phi\rangle$ in $|\overline{\Phi}\rangle$: $R|\Psi\rangle = |\overline{\Psi}\rangle$ und $R|\Phi\rangle = |\overline{\Phi}\rangle$. Die resultierende Beziehung:

$$\left|\bar{\Phi}\right\rangle = RTR^{-1}\left|\bar{\Psi}\right\rangle = \bar{T}\left|\bar{\Psi}\right\rangle \tag{2.21}$$

motiviert die Definition von $\overline{T} = RTR^{-1}$ als die Transformierte von T unter der Transformation R.

^[8] Per Konvention verläuft eine Drehung um die z-Achse mit positivem Winkel φ im Gegenuhrzeigersinn in der xy-Ebene, von der positiven z-Achse aus gesehen.

^[9] Allgemein kann man sich auf unitäre bzw. antiunitäre Operatoren beschränken;⁷⁵ wir bezeichnen *R* als Symmetrietransformation, unabhängig ob für den Hamiltonoperator tatsächlich gilt $RHR^{-1} = H$.

Ein ITO $\mathbf{T}^{(k)}$ der Stufe k ($k \in \mathbb{N}_0$) ist ein Satz von (2k+1) Operatoren $T_q^{(k)}$, q = -k, -k+1, ..., +k, welche sich unter räumlichen Drehungen wie die Funktionen eines Multipletts mit Spin k nach den Wigner-Rotationsmatrizen transformieren:

$$RT_{q}^{(k)}R^{-1} = \sum_{q'} T_{q'}^{(k)} D_{q'q}^{(k)}(R)$$
(2.22)

Die angesprochenen Spezialfälle der unter Drehungen invarianten skalaren Operatoren, und der Vektoroperatoren, erhält man für k = 0 bzw. k = 1.

Die kartesischen Komponenten eines Vektoroperators werden über eine unitäre Transformation in die sphärische Basis, d.h. in ITO-Komponenten überführt:^[10]

$$\begin{pmatrix} T_{+1}^{(1)}(\mathbf{S}) \\ T_{0}^{(1)}(\mathbf{S}) \\ T_{-1}^{(1)}(\mathbf{S}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{x} \\ S_{y} \\ S_{z} \end{pmatrix}$$
(2.23)

Vollkommen analog zur Kopplung zweier Drehimpulse k_1 und k_2 können zwei irreduzible (bzw. sphärische) Tensoren $\mathbf{V}^{(k_1)}$ und $\mathbf{W}^{(k_2)}$ miteinander zu einem anderen irreduziblen Tensor $\mathbf{T}^{(k)}$ kontrahiert werden, dessen Stufe k durch die Dreiecksungleichung $|k_1 - k_2| \le k \le k_1 + k_2$ beschränkt ist:

$$T_{q}^{(k)} \equiv \left[\mathbf{V}^{(k_{1})} \otimes \mathbf{W}^{(k_{2})} \right]_{q}^{(k)} = \sum_{q_{1},q_{2}} (-1)^{k_{1}-k_{2}+q} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} k_{1} & k_{2} & k \\ q_{1} & q_{2} & -q \end{pmatrix} V_{q_{1}}^{(k_{1})} W_{q_{2}}^{(k_{2})} \quad (2.24)$$

Zwischen 3*j*-Symbolen und Clebsch-Gordan-Koeffizienten $\langle k_1q_1, k_2q_2 | kq \rangle$ besteht ein einfacher Zusammenhang:

$$\begin{pmatrix} k_1 & k_2 & k \\ q_1 & q_2 & -q \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{k_1 - k_2 + q}}{\sqrt{2k + 1}} \langle k_1 q_1, k_2 q_2 | kq \rangle$$
 (2.25)

Das Arbeiten mit 3*j*-Symbolen ist vorteilhaft, weil sich ihre wichtigsten Symmetrieeigenschaften leicht ausdrücken lassen: Unter einer zyklischen Permutation der Spalten bleibt das 3*j*-Symbol unverändert, unter antizyklischer Permutation erhält es einen Phasenfaktor von $(-1)^{k_1+k_2+k}$.

 $^{^{[10]}}$ In $\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{S})$ bezeichnet S die Operatorvariable.

Das Skalarprodukt $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ für die Austauschwechselwirkung stellt beispielsweise eine Kontraktion der Vektoroperatoren $\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_1)$ und $\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_2)$ dar:

$$\mathbf{s}_{1} \cdot \mathbf{s}_{2} = s_{1,z} s_{2,z} + \frac{1}{2} (s_{1,+} s_{2,-} + s_{1,-} s_{2,+}) = \left(-\sqrt{3} \right) \left[\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_{1}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_{2}) \right]_{0}^{(0)}$$
(2.26),

Es ist $\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2$ also invariant unter Drehungen, d.h. isotrop.

Anisotrope Terme im Spin-Hamiltonoperator, welche etwa von der räumlichen Anordnung der einzelnen Spins abhängen (z.B. spin-dipolare Kopplung) oder den Einfluss der anisotropen Umgebung (des Ligandenfeldes oder eines externen Magnetfeldes) auf das quantenmechanisch behandelte System repräsentieren, sind nicht invariant unter beliebigen Drehungen, d.h. $[H^{(1)}, \mathbf{S}] \neq 0$.

$$H^{(1)} = \sum_{i} \mathbf{s}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \mathbf{s}_{i} + \sum_{i < j} \mathbf{s}_{i} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{s}_{j} + \mu_{B} \sum_{i} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{i} \cdot \mathbf{s}_{i}$$
(2.27)

Für einen physikalisch sinnvollen Hamiltonoperator muss aber gefordert werden, dass er in einem beliebig gedrehten Koordinatensystem dieselbe Form annimmt. Das wird im Beispiel von Gl. (2.27) dadurch sichergestellt, dass es sich bei \mathbf{D}_i , \mathbf{D}_{ij} und \mathbf{g}_i um kartesische Tensoren zweiter Stufe handelt; die Forderung $\Theta H^{(1)}(\mathbf{B})\Theta^{-1} = H^{(1)}(-\mathbf{B})$ beschränkt \mathbf{D}_i auf symmetrische Form.

Analog zu den sphärischen Tensoren sind kartesische Tensoren über ihr Transformationsverhalten unter Drehungen definiert. Ein kartesischer Tensor der Stufe k ist ein Objekt mit k Indizes (der Stufe des Tensors), deren jeder die drei Werte x, y und z annehmen kann. Unter einer Drehung transformieren sich die Komponenten nach den oben eingeführten orthogonalen Rotationsmatrizen:

$$T_{ijk\cdots} \to \sum_{i'j'k'\cdots} R_{ii'} R_{jj'} R_{kk'} \cdots T_{i'j'k'\cdots}$$
(2.28)

Der (aktiven) Drehung eines Tensors (bzw. eines Tensoroperators) ist eine Drehung des Koordinatensystems um denselben Winkel, aber mit umgekehrter Drehrichtung äquivalent.

Für die Anwendung des Wigner-Eckart-Theorems ist eine Formulierung mit sphärischen anstelle von kartesischen Tensoren gefordert. Für kompliziertere MSH-Terme erlaubt die ITO-Formulierung auch eine kompaktere, durchsichtigere Notation. Gruppentheoretisch entspricht der Übergang von einer kartesischen in eine sphärische Basis der Ausreduktion nach irreduziblen Darstellungen der Drehgruppe. Beispielsweise zerfällt die von einem kartesischen Tensor zweiter Stufe aufgespannte reduzible Darstellung nach $9=1\oplus 3\oplus 5$ in ein Skalar (1 Komponente), einen Vektor (3 Komponenten) und einen Quadrupol (5 Komponenten).⁷⁵ Wenn die neun kartesischen Komponenten in einem Spaltenvektor angeordnet sind, dann vermittelt die Multiplikation von links mit einer unitären 9×9 Matrix den Übergang in die (normierte) sphärische Basis. In Lit. 72, 76 wird das Auffinden dieser unitären Transformation für einen kartesischen Tensor beliebiger Stufe erklärt. Explizit benötigen wir hier für die Umrechnung der kartesischen Komponenten eines spurlosen symmetrischen Tensors **D** (etwa des ZFS-Tensors) nur die Gleichungen für die fünf Komponenten des sphärischen Tensors $\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{D})$:

$$T_{+2}^{(2)}(\mathbf{D}) = \frac{1}{2} \left(D_{xx} - D_{yy} \right) + i D_{xy}$$

$$T_{+1}^{(2)}(\mathbf{D}) = -D_{xz} - i D_{yz}$$

$$T_{0}^{(2)}(\mathbf{D}) = \frac{\sqrt{6}D_{zz}}{2}$$
(2.29)

Für die übrigen Komponenten gilt die allgemeine Beziehung $T_{-q}^{(k)} = (-1)^q T_q^{(k)*}$.

In der ITO-Formulierung des Many-Spin-Hamiltonoperators sind ITOs $\mathbf{T}^{(k_r)}(s_r)$ mit entsprechenden sphärischen Wechselwirkungstensoren $\mathbf{T}^{(k_r)}(\mathbf{V}_{s_r})$ skalar kontrahiert (s. auch Gl. 19 in Lit. 74).

$$H = \sum_{r} H_{r} = \sum_{r} \sum_{s_{r}} \sum_{q=-k_{r}}^{k_{r}} T_{q}^{(k_{r})*}(\mathbf{V}_{s_{r}}) T_{q}^{(k_{r})}(s_{r})$$
(2.30)

Die Beiträge verschiedener Art werden durch den Index r unterschieden. Die Bezeichnung der entsprechenden Operatorvariablen mit s_r bedeutet nicht notwendigerweise, dass $T_q^{(k_r)}(s_r)$ auf die Variablen des einzelnen Spins mit der Nummer s_r wirkt. Für r = "lokale ZFS" (erster Term in Gl. (2.2)) läuft die Operatorvariable s_r tatsächlich über die einzelnen Spinzentren; für $s_r = \mathbf{s}_i$ hat der Operator $T_q^{(k_r)}(s_r)$ dann die Form $T_q^{(2)}(\mathbf{s}_i) = [\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_i) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_i)]_q^{(2)}$, und $T_q^{(k_r)}(\mathbf{V}_{s_r}) = T_q^{(2)}(\mathbf{D}_{s_r})$. Dagegen läuft s_r für r = "symmetrische anisotrope Kopplung" (zweiter Term in Gl. (2.2), mit symmetrischer spurloser Matrix \mathbf{D}_{ij}), einmal über die verschiedenen Paare von Spinzentren. Für $s_r = (\mathbf{s}_i, \mathbf{s}_j)$ wirkt dann der Operator $T_q^{(k_r)}(s_r) = \left[\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_i) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_j)\right]_q^{(2)}$ auf die Variablen der Spins der Zentren *i* und *j*.

Wigner-Eckart-Theorem. Das Wigner-Eckart-Theorem ist ein elementares Resultat der Theorie der Gruppendarstellungen und stellt eine Art schlussendliches Ziel der Drehimpulstheorie dar, denn es erlaubt eine Separation dynamischer und geometrischer Faktoren und somit eine weitgehende Ausnutzung der Symmetrie bei der Analyse physikalischer Prozesse.⁷²

Das WE-Theorem besagt, dass sich Matrixelemente irreduzibler Tensoroperatoren zwischen Drehimpulseigenzuständen faktorisieren lassen, in ein von den magnetischen Quantenzahlen M', k und M unabhängiges reduziertes Matrixelement (RME, geschrieben mit doppelten senkrechten Strichen) und einen Clebsch-Gordan-Koeffizienten (bzw. ein Wigner-3*j*-Symbol):

$$\left\langle \tau'S', M' \left| T_q^{(k)} \right| \tau S, M \right\rangle = (-1)^{S'-M'} \begin{pmatrix} S' & k & S \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \left\langle \tau'S' \right\| \mathbf{T}^{(k)} \left\| \tau S \right\rangle$$
(2.31)

Es sollte beachtet werden, dass in der Literatur zwei verschiedene Konventionen zur Definition des RMEs in Gebrauch sind;⁷² unsere Konvention wird durch Gl. (2.31) definiert.

Das RME wird meistens in Umkehrung von Gl. (2.31) durch explizite Berechnung eines einzelnen nichtverschwindenden Matrixelements berechnet. Um die übrigen Elemente für die anderen Wertetripel (M', q, M) zu erhalten, muss das abgespeicherte RME lediglich mit einem Clebsch-Gordan-Koeffizienten (bzw. einem 3j-Symbol und einem Phasenfaktor) multipliziert werden. Die Tatsache, dass also nur eines der (2S'+1)(2k+1)(2S+1) Matrixelemente explizit berechnet werden muss, stellt vor allem für große Systeme eine enorme praktische Erleichterung dar. Für unsere in Kapitel 9 vorgestellte Untersuchung des Mn_{12} -Clusters, verringert sich mit $S \approx S' \approx 10$ und $k \approx 2$ die Rechenzeit etwa um einen Faktor 2000. Sobald für gegebene Austauschkopplungskonstanten die RMEs zwischen Spinmultipletts bekannt sind, kann die MSH-Matrix für eine beliebige Parametrisierung der anisotropen Wechselwirkungen sehr schnell aufgestellt werden. Das WE-Theorem zeigt auch direkt, dass die relativen Intensitäten der Übergänge zu verschiedenen Unterzuständen eines Spinmultipletts nicht unabhängig voneinander sind, sondern zueinander in einem Verhältnis kleiner ganzer Zahlen stehen. Wir verwenden das WE-Theorem in diesem Sinne für die Erklärung der relativen Intensitäten einiger INS-Übergänge in Mn_{12} , aber auch um INS-Auswahlregeln aufzustellen, die durch die hohe Molekülsymmetrie bedingt sind. Außerdem ist eine einfache Analyse der verschiedenen Beiträge zur Anisotropie des effektiven S = 10 Multipletts möglich.

Auch die kompakte störungstheoretische Gleichung für die Spinprojektion in dritter Ordnung (Kapitel 7) verwendet in ihrer Formulierung reduzierte Matrixelemente.

Häufig wird nur ein Spezialfall des Wigner-Eckart-Theorems, das sogenannte Projektionstheorem, benötigt. Nach dem Projektionstheorem ist ein ITO, der im Zustandsraum des Many-Spin-Systems definiert ist, innerhalb eines nichtentarteten Multipletts $|\tau S\rangle$ proportional zu einem ITO (derselben Stufe) des Gesamtspins $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$. Innerhalb des betreffenden Multipletts kann dann beispielsweise die folgende Ersetzung vorgenommen werden: $\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{s}_1) \rightarrow \Gamma_1(\mathbf{s}_1)\mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{S})$. Den Proportionalitätsfaktor Γ_k (in der Notation von Lit. 74 mit der ITO-Stufe *k* als Subskript) bezeichnet man oft als Projektionskoeffizienten. Er lässt sich als Quotient von RMEs schreiben:

$$\Gamma_{k}(\mathbf{s}_{1}) = \frac{\langle \tau S \| \mathbf{T}^{(k)}(\mathbf{s}_{1}) \| \tau S \rangle}{\langle S \| \mathbf{T}^{(k)}(\mathbf{S}) \| S \rangle}$$
(2.32)

Das Projektionstheorem verwenden wir hier für die Spinprojektion im sogenannten Strong-Exchange-Limit, wenn die energetische Separation verschiedener Multipletts aufgrund der starken Austauschwechselwirkung für die übrigen Terme (Hyperfein- und Zeeman-Wechselwirkung, Nullfeldaufspaltung etc.) eine störungstheoretische Behandlung erster Ordnung rechtfertigt.

Analytische Gleichungen für die Projektionskoeffizienten lassen sich allgemein nur für Dimere angeben⁷⁷ (die Gleichungen für k = 1 sind im Anhang zu Kapitel 8 gegeben).^[11] Für mehrkernige Komplexe kann aber mitunter durch Abschätzung der relativen Kopplungsstärken oder durch Symmetriebetrachtungen ein genähertes oder exaktes Schema für die sukzessive Kopplung der N Einzelspins über (N-2) intermediäre Spinquantenzahlen Gesamtspin zum entworfen und entsprechend Projektionskoeffizienten abgeleitet werden. Diese manchmal als Racah-Formalismus bezeichnete Technik ist in den Gleichungen B.36 und B.37 in Lit. 12 kompakt zusammengefasst. Die in diesem Zusammenhang benötigten 6*i*-Symbole treten in dieser Arbeit explizit auch in der störungstheoretischen Formel für den Giant-Spin-Hamiltonoperator auf (Kapitel 7). In ihrer "ursprünglichen" Funktion der Vermittlung einer Umkopplung, einer unitären Transformation zwischen zwei möglichen Kopplungsschemata für drei Drehimpulse, benötigen wir die 6*j*-Symbole aber nicht.^[12]

Andere Symmetrietransformationen. Neben den Drehungen spielt für die Konstruktion der Pseudospin-Hamiltonoperatoren in Kapitel 8 auch die Zeitumkehroperation eine wichtige Rolle. Für die Grundlagen verweise ich aber auf die Bücher von Sakurai⁷⁵ und Abragam und Bleaney.⁷⁰ Symmetrie unter der Vertauschung von Spins behandle ich in Kapitel 6.

^[11] Für höhere Stufen k werden die algebraischen Ausdrücke aber schnell sehr kompliziert, vgl. algebraische Formeln für 6*j*-Symbole mit Eintrag k in Lit. 217.

^[12] Zur Spinprojektion für den superoxidierten proximalen Cluster des MBH-Enzyms im Heisenberg + Doppelaustausch-Modell spielt die sogenannte Racah-Algebra aufgrund der vorwiegenden Valenzlokalisierung nur eine nebensächliche Rolle.¹⁴

Kapitel 2 Spin-Hamiltonoperatoren

3 Broken-Symmetry-DFT und Berechnung magnetischer Eigenschaften

In diesem Kapitel soll kurz der für quantenchemische Anwendungen unerlässliche Kohn-Sham-Formalismus erklärt werden. In Verbindung mit der Broken-Symmetry-Methode (BS) ermöglicht dieser Ansatz eine effiziente theoretische Beschreibung austauschgekoppelter Cluster. Die BS-DFT-Berechnung von Parametern des Spin-Hamiltonoperators (Austauschkopplungen, Nullfeldaufspaltungen, Hyperfeinkopplungen und elektrische Feldgradienten) spielt in den folgenden Kapiteln eine bedeutende Rolle.

3.1 KOHN-SHAM DFT

Neben Vorhersagen über das chemische Verhalten (Reaktivität) gestattet die quantenchemische Berechnung der Elektronenstruktur von Atomen und Molekülen auch die Untersuchung verschiedener physikalischer Eigenschaften. Nicht zuletzt zur Interpretation spektroskopischer Daten werden solche Rechnungen immer häufiger eingesetzt, weil sie eine direkte Korrelation herstellen zwischen molekularer und elektronischer Struktur und den resultierenden Eigenschaften.

Ausgangspunkt für die nichtrelativistische Beschreibung ist die Schrödinger-Gleichung $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$. Die Wellenfunktion Ψ enthält sämtliche Information über das System. Hier interessieren uns ausschließlich stationäre Zustände, Eigenzustände eines Hamiltonoperators ohne explizite Zeitabhängigkeit, $\hat{H}\Psi = E\Psi$. In der Born-Oppenheimer-Näherung (festgehaltene Atomkerne) setzt sich die elektronische Energie zusammen aus der kinetischen Energie der Elektronen und der elektrostatischen (Coulomb-)Wechselwirkung zwischen Elektronen bzw. zwischen Elektronen und Kernen (in atomaren Einheiten, $1/4\pi\varepsilon_0 = m_e = e = \hbar = 1$):

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \nabla_{i}^{2} + \sum_{i} \sum_{j>i} \frac{1}{\left|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}\right|} + \sum_{i} \sum_{N} \frac{Z_{N}}{\left|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{N}\right|}$$
(3.1)

Die klassische Abstoßung zwischen den Kernen (in Gl. (3.1) nicht enthalten) liefert einen additiven Beitrag zur elektronischen Energie.

Für mehr als ein Elektron kann die Schrödinger-Gleichung nicht exakt gelöst werden. Die Entwicklung und Anwendung geeigneter Näherungsmethoden stellt eine Hauptaufgabe der Quantenchemie dar.

Die Hartree-Fock(HF)-Methode des selbstkonsistenten Feldes (self-consistent field, SCF),⁷⁸ deren Unzulänglichkeiten im üblichen Sprachgebrauch mit der fehlenden Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erklärt werden, ist Ausgangspunkt für eine Vielzahl technisch sehr verschiedener *ab initio*-Methoden, welche eine systematische Annäherung an die Wellenfunktion des Mehrelektronensystems zulassen. Der Rechenaufwand steigt dabei jedoch rasch an und skaliert im Allgemeinen ungünstig mit der Systemgröße, sodass eine adäquate *ab initio*-Behandlung vieler interessanter Fragestellungen nicht möglich ist.

Anstelle der komplizierten Wellenfunktion stützt sich die Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf die Elektronendichte als zentrale Größe. In der Kohn-Sham-Formulierung verbindet sie hohe Effizienz mit guter Genauigkeit und ist so im Laufe der vergangenen drei Jahrzehnte zum heute mit Abstand meistgenutzten Standardhilfsmittel zur Berechnung der Elektronenstruktur molekularer Systeme aufgestiegen. Das Buch von Koch und Holthausen⁷⁹ stellt eine sehr gute Einführung in theoretische Grundlagen und Implementierung von DFT-Methoden, sowie deren Performance im Bereich der Molekularchemie dar. Eine theoretisch strenge Darstellung bieten Parr und Yang.⁸⁰

Bereits 1927 drückten Thomas und Fermi die Energie eines Modellsystems, des homogenen Elektronengases, näherungsweise als Funktional der Elektronendichte aus.⁷⁸ Der (zeitunabhängigen) Dichtefunktionaltheorie verliehen jedoch erst die beiden 1964 von Hohenberg und Kohn (HK) veröffentlichten Theoreme ein theoretisches Fundament.⁸¹ Nach HK stellen die einzelnen Beiträge zur Grundzustandsenergie Funktionale der Elektronendichte ρ_0 des elektronischen Grundzustands dar:

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + V_{eN}[\rho_0]$$
(3.2)

Die potentielle Energie $V_{eN}[\rho_0]$ lässt sich exakt aus der klassischen Coulombanziehung zwischen der "Elektronenwolke" und den Punktladungen der Kerne berechnen:

$$V_{eN}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$
(3.3)

Das auf die Elektronen wirkende Kernpotential $v_{ext}(\mathbf{r})$ (definiert durch die Positionen der Atomkerne und ihre Ladungszahlen) und die Gesamtzahl der Elektronen, sind nach dem ersten Theorem von HK eindeutig durch ρ_0 festgelegt.

Für die kinetische Energie der Elektronen $T[\rho_0]$ und die Elektron-Elektron-Abstoßung $V_{ee}[\rho_0]$ können im Gegensatz zu $V_{eN}[\rho_0]$ keine expliziten Ausdrücke formuliert werden. Sie werden zum universellen (d.h. nicht vom spezifischen System abhängigen) Hohenberg-Kohn-Funktional zusammengefasst:

$$F_{HK}[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0]$$
(3.4)

Die klassische Coulomb-Abstoßung $J[\rho_0]$ macht den größten Teil von $V_{ee}[\rho_0]$ aus:

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$
(3.5)

Der "nichtklassische" Beitrag $E_{ncl}[\rho_0] = V_{ee}[\rho_0] - J[\rho_0]$ korrigiert im üblichen Sprachgebrauch die Selbstwechselwirkungsenergie in $J[\rho_0]$ und berücksichtigt auch sogenannte Austausch- bzw. Korrelationsenergien; diese Begriffe können nicht eindeutig definiert werden, sind konzeptionell aber äußerst hilfreich.

Für die praktische Realisierung von DFT-Rechnungen werden Annäherungen an das prinzipiell unbekannte Funktional F_{HK} und eine geeignete Vorschrift zur Berechnung der Elektronendichte benötigt. Für die Anwendung auf molekulare Systeme ist die von Kohn und Sham⁸² (KS) vorgeschlagene Strategie von höchster Bedeutung; DFT-Module aller großen quantenchemischen Programmpakete implementieren das Kohn-Sham-Verfahren. Dieses basiert auf der formalen Konstruktion eines fiktiven Systems, in welchem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ausgeschaltet ist, die Elektronendichte aber diejenige des realen Systems darstellt.

Ohne die Abstoßung zwischen den Elektronen ist die Wellenfunktion des nichtwechselwirkenden Systems eine antisymmetrisierte Produktfunktion, die als Kohn-Sham-Determinante formuliert wird (analog der Slater-Determinante des HF-Verfahrens):

$$\Psi_{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_a(1) & \chi_a(2) & \cdots & \chi_a(N) \\ \chi_b(1) & \chi_b(2) & \cdots & \chi_b(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \chi_z(1) & \chi_z(2) & \chi_z(3) & \chi_z(N) \end{vmatrix}$$
(3.6)

Dabei ist ein Kohn-Sham-Orbital $\chi_a(1)$ ein Produkt aus einer Funktion $\varphi_a(\mathbf{r}_1)$ des Orts von Elektron 1 (einem Ortsorbital) und einer Spinfunktion $\alpha(1)$ oder $\beta(1)$ ("spin-up" oder "spin-down").

Für das nichtwechselwirkende Referenzsystem kann die kinetische Energie exakt berechnet werden:

$$T_{s} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \langle \chi_{i} | \nabla^{2} | \chi_{i} \rangle$$
(3.7)

Der größte Teil der kinetischen Energie T des eigentlich interessierenden (wechselwirkenden) Systems wird durch T_s erfasst. Die verbleibende Differenz, die sogenannte kinetische Korrelationsenergie $T_C = T - T_s$, wird mit E_{ncl} zum Austausch-Korrelations-Funktional E_{xc} zusammengefasst:

$$E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho]$$
(3.8)

Für die Gesamtenergie schreibt man dann:

$$E[\rho] = V_{eN}[\rho] + J[\rho] + T_{S}[\rho] + E_{XC}[\rho]$$
(3.9)

Die Elektronendichte berechnet sich aus der Summe der Betragsquadrate der besetzten Orbitale:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i} \left| \varphi_{i}(\mathbf{r}) \right|^{2}$$
(3.10)

Ganz ähnlich wie im HF-Verfahren resultieren die KS-Orbitale aus einer selbstkonsistenten iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen (s. z.B. Lit. 78). In

diese Gleichungen geht die Funktionalableitung von E_{XC} nach ρ ein, das sogenannte Austausch-Korrelations-Potential $v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$. In einer (nichtorthogonalen) Basis

von Atomorbitalen handelt es sich bei der Matrixdarstellung der KS-Gleichungen um ein verallgemeinertes Eigenwertproblem, analog den Roothaan-Hall-Gleichungen im HF-Verfahren.

Die Entwicklung verbesserter Näherungen für E_{xc} definiert ein aktives Forschungsfeld. Obwohl in der Dichtefunktionaltheorie – im Gegensatz zu *ab initio*-Methoden – kein systematischer Weg zu einer beliebig genauen Näherung existiert (nichtrelativistisch, Born-Oppenheimer Näherung), lassen sich verschiedene Dichtefunktionale doch in eine Art Hierarchie einordnen.⁸³ In dieser Arbeit habe ich hauptsächlich die GGA-Funktionale PBE⁸⁴ und BP86^{85,86} (GGA, generalized gradient approximation) sowie das Hybridfunktional B3LYP^{87–89} verwendet.

GGA-Funktionale hängen von der Elektronendichte und dem Gradienten der Elektronendichte ab.^[13] Sie sind meist etwas kostengünstiger einsetzbar als Hybridfunktionale und liefern erfahrungsgemäß sehr ähnliche, teils sogar bessere Molekülstrukturen.⁷⁹

Ein Hybridfunktional enthält einen gewissen Anteil exakten Austauschs (HF-Austausch, berechnet für die KS-Determinante). Hybridfunktionale tendieren zu stärker lokalisierten Elektronenverteilungen und damit allgemein auch zu größerer Ionizität von Metall-Ligand-Bindungen. Exakter Austausch stabilisiert Zustände mit höherem Spin.⁷⁹ Die Spinzustandsenergien offenschaliger Übergangsmetallkomplexe hängen in etwa linear vom Anteil des exakten Austauschs ab; häufig ist ein Anteil von etwa 15% empfehlenswert.90 Mit reinen GGA-Funktionalen werden Zustände mit kleinerem Spin Beträge meist antiferromagnetischer überstabilisiert, sodass auch die Austauschkopplungen in Übergangsmetallclustern deutlich überschätzt werden.⁴⁷ Für die von uns behandelten Systeme ist das B3LYP-Funktional mit einer konstanten

^[13] In unseren hier durchgeführten Unrestricted-KS-Rechnungen mit unterschiedlichen Ortsorbitalen für α - und β -Elektronen hängt das Funktional von den Spindichten ρ_{α} , ρ_{β} bzw. deren Gradienten ab.

Beimischung von 20% exakter Austauschenergie für die Berechnung von Austauschkopplungen deutlich besser geeignet.⁴⁷

3.2 Broken-Symmetry-DFT

Mit Ausnahme des High-Spin-Zustands (mit paralleler Kopplung der Einzelspins) können die elektronischen Zustände eines austauschgekoppelten Systems nicht qualitativ korrekt durch eine einzelne Slater-Determinante dargestellt werden, denn die Slater-Determinante bricht die Spinsymmetrie (ist keine Eigenfunktion von S^2). Andererseits sind *ab initio* Multireferenzmethoden zwar qualitativ geeignet,^[14] aufgrund ihres hohen Rechenaufwands für mehrkernige Spincluster aber unpraktikabel (bzw. derzeit an der Grenze des Machbaren^{91,92}).

Insoweit, als die Interpretation der KS-Determinante als semiempirisch korrigierte Hartree-Fock-Wellenfunktion gerechtfertigt ist, kann auch eine einzelne KS-Determinante das gekoppelte System nicht adäquat beschreiben. Die korrekte Erfassung der Spindichte durch eine KS-Determinante mag mitunter zwar prinzipiell möglich sein,⁷⁹ eine praktische Realisierung ist aber schwierig.

Im Broken-Symmetry-Ansatz^{18,53,54,93} ist Kohn-Sham-DFT jedoch hervorragend geeignet, bei vertretbarem Rechenaufwand verschiedene Aspekte der elektronischen Struktur mehrkerniger Spincluster zu verstehen und Heisenberg-Austauschkopplungskonstanten zu extrahieren.⁹³ In Verbindung mit geeigneten Spinprojektionstechniken sind nicht nur das dichte elektronische Energiespektrum (die Spinmultipletts) zugänglich,⁹³ sondern auch Hyperfein- und *g*-Tensoren,^{55,94} sowie Nullfeldaufspaltungen,^{41,56} die im Vergleich mit experimentell bestimmten Parametern die Überprüfung verschiedener Vorschläge zu Molekülstruktur, Spinkopplung und Metalloxidationsstufen ermöglichen.

Die BS-DFT-Methode ist ausführlich theoretisch begründet worden.¹⁸ Ein umfassender Übersichtsartikel⁹³ mit Fokus auf Anwendungen an FeS-Clustern ist unverändert

^[14] Für quantitative Genauigkeit muss außerdem die sogenannte dynamische Korrelation explizit berücksichtigt werden.

empfehlenswert. Gute kurze Zusammenfassungen wichtiger Aspekte finden sich auch in Lit. 95 und 96.

3.2.1 Austauschkopplungskonstanten

Die Bedeutung der BS-Methode lässt sich vielleicht am besten anhand der Berechnung von Austauschkopplungen veranschaulichen. Betrachten wir als einfachstes Beispiel zwei gekoppelte offenschalige Metallionen, z.B. einen Cu²⁺–Cu²⁺ Komplex (Abbildung 3-1). In der Startnäherung für die Wellenfunktion werden die magnetischen Orbitale an den beiden Spinzentren (den Cu-Atomen, $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$) lokalisiert. Die magnetischen Orbitale – welche für Komplexe der 3*d*-Reihe im Allgemeinen großen *d*-Charakter besitzen – werden dann entweder an beiden Zentren durch "spin-up"-Elektronen besetzt (High-Spin-Zustand, HS) oder man wählt an einem Zentrum "spin-up", am anderen "spin-down" (Broken-Symmetry-Zustand). Der Begriff "Broken-Symmetry" leitet sich ab aus der Tatsache, dass die BS-Wellenfunktion die räumliche Symmetrie bricht,⁹³ falls die Atome der beiden Spinzentren symmetrieäquivalent sind (d.h. durch eine Operation der molekularen Punktgruppe vertauscht werden). In jedem Fall wird aber auch die Spinsymmetrie gebrochen, denn bei einem BS-Zustand handelt es sich nicht (auch nicht annähernd) um einen S²-Eigenzustand.

SCF-Konvergenz zum gewünschten Zustand – die offenschaligen Orbitale sind dann meist weniger stark lokalisiert als in der Startnäherung⁹⁶ – kann häufig anhand von Betrag und Vorzeichen der Mulliken-Spinpopulationen an den offenschaligen Ionen überprüft werden.



Abbildung 3-1: Spindichteplot für den Broken-Symmetry-Zustand von $[CuCH_3CO_2]_2(H_2O)_2$ (berechnet an der Kristallstruktur aus Lit. 97). Spindichten auf den Isoflächen: $0.003 e^- / a_0^3$ (blau) bzw. $-0.003 e^- / a_0^3$ (pink). Die Spindichte konzentriert sich jeweils auf ein *d*-Orbital an Cu, ist aber auch auf *p*-Orbitale der Carboxylat-O-Atome delokalisiert.

Zur Berechnung der Kopplungskonstanten stellt man einen Isomorphismus her, zwischen BS- bzw. HS-Zustand und den beiden Ising-Zuständen $|m_1 = +s_1, m_2 = -s_2\rangle \equiv |\uparrow\downarrow\rangle$ bzw. $|m_1 = +s_1, m_2 = +s_2\rangle \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$, d.h. ungekoppelten Spinfunktionen, in denen die magnetischen Quantenzahlen der lokalen Spinzentren jeweils ihren maximalen oder minimalen Wert haben, $m_i = \pm s_i$. Im Sinne dieses Isomorphismus sprechen wir im Zusammenhang mit einem BS- oder HS-Zustand auch von einer Spinkonfiguration.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 3-2: Aufhebung der vierfachen Entartung in der Produktbasis von zwei Spinzentren $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$ bei Einschalten der Austauschwechselwirkung. Der Zustand des Singuletts (S = 0) ist von den drei entarteten Zuständen des Tripletts (S = 1) um eine Energie *J* (die Kopplungskonstante) separiert, der Schwerpunkt bleibt bei E = 0. Die Energien der beiden entarteten Broken-Symmetry-Zustände (ohne definierten Gesamtspin) liegt in diesem einfachsten Beispiel genau in der Mitte zwischen S = 0 und S = 1.

Die DFT-Energie einer Spinkonfiguration wird dem Erwartungswert des Heisenberg-Austauschs $\hat{H} = J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$ im betreffenden Ising-Zustand gleichgesetzt. Die DFT-Energien stellen sich dann dar als:

$$E(\uparrow\downarrow) = -Js_1s_2 + E_0$$

$$E(\uparrow\uparrow) = +Js_1s_2 + E_0$$
(3.11)

Die Kopplungskonstante J und die "Hintergrund-Energie" E_0 ,⁹⁸ um die der Schwerpunkt (das Baryzentrum) des Austauschoperators (mit Schwerpunkt Null, s.

Abbildung 3-2) angehoben werden muss, um die absoluten DFT-Energien zu beschreiben,⁴¹ können aus diesen beiden Gleichungen eindeutig bestimmt werden.

Für mehr als drei untereinander gekoppelte Spins – für vier Zentren gibt es 7 Unbekannte, 6 paarweise Kopplungen und E_0 , aber $2^{4-1} = 8$ Spinkonfigurationen – ergibt sich so im allgemeinen ein überbestimmtes Gleichungssystem, dessen Lösung (beispielsweise durch einen Least-Squares-Fit) die Kopplungskonstanten und E_0 liefert. Die Qualität des Fits stellt einen Indikator für die Gültigkeit des Austauschmodells dar und gibt eventuell Hinweise auf zusätzliche Wechselwirkungen, z.B. zunächst vernachlässigte paarweise Kopplungen etc.⁹⁹

Aus der Diagonalisierung des so parametrisierten Austauschoperators lassen sich dann die Energien der nahe beisammen liegenden elektronischen Energieniveaus erhalten. DFT-Berechnungen von Austauschkopplungen spielen in dieser Arbeit für den proximalen Cluster der MBH und vor allem den Mn₁₂-Cluster eine wichtige Rolle.

Die Broken-Symmetry-Methode eignet sich auch für die Berechnung anderer Eigenschaften, etwa von Hyperfeinkopplungen und ZFS-Tensoren.

3.2.2 Hyperfeinkopplungen

Für die recht leichten magnetischen Kerne, die uns hier interessieren (¹H, ¹³C, ¹⁴N, ⁵⁷Fe), wird der größte Teil der isotropen und anisotropen Hyperfeinkopplung in erster Ordnung der Störungstheorie erfasst durch den Fermi-Kontaktterm (FC) bzw. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (DP) zwischen Kernspin I_N und den Spins s_i der einzelnen Elektronen:

$$\hat{H}_{FC} = -\frac{2}{3} g_e \gamma_e \gamma_N \mu_0 \sum_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N) \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_N$$
(3.12)

$$\hat{H}_{\rm DP} = \frac{\mu_0 g_e \gamma_e \gamma_N}{4\pi} \sum_i \left\{ \frac{\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{I}}_N}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N\right|^3} - \frac{3\hat{\mathbf{s}}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N)(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N) \cdot \hat{\mathbf{I}}_N}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_N\right|^5} \right\}$$
(3.13)

Dabei ist g_e der g-Wert des freien Elektrons, γ_e und γ_N sind die gyromagnetischen Verhältnisse von Elektron bzw. Kern und μ_0 die Permeabilität des Vakuums, \mathbf{r}_N der Ort des Kerns und \mathbf{r}_i der Ort des *i*-ten Elektrons. Die Erwartungswerte von \hat{H}_{FC} und \hat{H}_{SD} in einer KS-Determinante (welche hier immer einen BS- oder HS-Zustand darstellt) lassen sich jeweils als Doppelsummen über die besetzten Orbitale schreiben (s. z.B. Gl. 3 und Gl. 4 in Lit. 68).

Unser hauseigenes Programm MAG¹⁰⁰ liefert die isotrope Hyperfeinkopplung a_{iso}^{DFT} und den symmetrischen spurlosen Tensor \mathbf{a}_{DP}^{DFT} für den anisotropen Beitrag zur Hyperfeinkopplung. Es geben $a_{iso}^{DFT} \langle \mathbf{S}_e \rangle \cdot \mathbf{I}_N$ und $\langle \mathbf{S}_e \rangle \cdot \mathbf{a}_{DP}^{DFT} \cdot \mathbf{I}_N$ die Störenergien von $\hat{H}_{\rm FC}$ bzw. $\hat{H}_{\rm DP}$ in erster Ordnung exakt wieder. Der Erwartungswert $\langle {f S}_e \rangle$ des Gesamtspins S_e , der Summe der Spins aller Elektronen, ist ein Vektor der Länge $M = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{2}$, dessen Richtung die Quantisierungsachse angibt.^[15] Falls die ungestörte Wellenfunktion definierten Spin $S = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{2}$ besitzt (bzw. die Spinkontamination gering ist), kann der symmetrische Tensor $\mathbf{a}^{\text{DFT}} = a_{\text{iso}}^{\text{DFT}} \cdot \mathbf{1} + \mathbf{a}_{\text{DP}}^{\text{DFT}}$ über den äquivalenten Spinoperator $\mathbf{S} \cdot \mathbf{a}^{\text{DFT}} \cdot \mathbf{I}_{N}$ direkt in Beziehung zu experimentellen Ergebnissen für den Hyperfeintensor gesetzt werden. So ist für einen High-Spin-Zustand eines gekoppelten Systems der effektive Hyperfeintensor A im Giant-Spin-Modell $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}_N$ identisch mit \mathbf{a}^{DFT} . Für einen BS-Zustand ist die Lage etwas komplizierter. Wenn ein magnetischer Kern praktisch nur mit den ungepaarten Elektronen an einem einzelnen Spinzentrum s, wechselwirkt,^[16] etwa weil es sich um den Atomkern des betreffenden Spinzentrums oder ein terminal (nichtverbrückend) gebundenes Ligandenatom handelt, dann erhält man den intrinsischen Hyperfeintensor $\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{I}_N$ für die Kopplung zwischen \mathbf{s}_i und \mathbf{I}_N aus Gl. (3.14):55

$$\mathbf{a} = \frac{M}{m_i} \mathbf{a}^{\mathrm{BS}} \tag{3.14}$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass s_i im BS-Zustand seine maximale oder minimale Projektion hat, d.h. $m_i = \pm s_i$. In Kapitel 5 gebe ich zur Berechnung der

 $^{^{[15]}}$ Es gibt N_{α} Elektronen mit "spin-up" und N_{β} Elektronen mit "spin-down".

^[16] Es ist \mathbf{s}_i nun nicht mehr der Spin eines einzelnen Elektrons, sondern der kollektive Spin eines offenschaligen Metallions.

Hyperfeinkopplung erstmals auch ein allgemeineres Rezept zur gewichteten Berechnung aus mehreren Zuständen an (BS und HS), welches angewandt werden sollte, wenn ein magnetischer Kern mit mehreren elektronischen Spinzentren koppelt.

Spin-Bahn-Korrekturen zweiter Ordnung (berechnet im Rahmen der Breit-Pauli-Theorie¹⁰¹) sind hier nur für die ⁵⁷Fe-Hyperfeinkopplung nicht gänzlich vernachlässigbar und werden entsprechend berücksichtigt (s. Kapitel 4).

3.2.3 Nullfeldaufspaltung

Die Methode von Pederson und Khanna (PK),¹⁰² von deren Implementierung auch in Lit. 103 berichtet wurde, beruht auf der Berechnung der magnetischen Anisotropie-Energie,¹⁰⁴ der relativen Energie als Funktion der Spinachse, in zweiter Ordnung der Störungstheorie nach der Spin-Bahn-Kopplung. Die PK-Methode (allerdings mit den von van Wüllen korrigierten Vorfaktoren^{56,104}) haben wir hier für die Berechnung der lokalen ZFS-Tensoren in Mn₁₂ verwendet. Nur für hochsymmetrische mehrkernige Cluster können die lokalen ZFS-Tensoren bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung an allen Atomen aus der Berechnung der magnetischen Anisotropie-Energien einer gewissen Zahl von BS- bzw. HS-Zuständen extrahiert werden.⁴¹ Rechnerisch günstiger ist es aber ohnehin, in der AMFI-Näherung^{105,106} (atomic-mean-field) die ZFS-Tensoren der einzelnen Zentren zu berechnen, indem effektive atomare Spin-Bahn-Operatoren nur für das jeweils interessierende Metallzentrum berücksichtigt werden. In dieser Strategie wird darauf verzichtet, zu dem für Übergangsmetalle meist wichtigeren Spin-Bahn-Beitrag zweiter Ordnung den Beitrag erster Ordnung aus der dipolaren Spin-Spin-Kopplung zu addieren, denn eine entsprechende Separation nach verschiedenen Zentren ist schwierig.

3.2.4 Mößbauer-Parameter

Die Mößbauer-Spektroskopie beruht auf der rückstoßfreien resonanten Emission und Absorption von γ -Strahlung durch Atomkerne. Der bei weitem meistuntersuchte Mößbauer-aktive Kern ist ⁵⁷Fe.¹⁹ Durch β -Zerfall von radioaktiven ⁵⁷Co-Kernen in der Strahlungsquelle entsteht ⁵⁷Fe. Der spontane Übergang von einem angeregten Zustand mit Kernspin $I = \frac{3}{2}$ in den Grundzustand des ⁵⁷Fe-Kerns ist verbunden mit der Emission eines γ -Quantums der Energie 14.4 eV.

Sofern sich der angeregte Kern ($I = \frac{3}{2}$) nicht in einer Umgebung mit kubischer Symmetrie befindet, wird die Entartung seiner Zustände durch die Wechselwirkung des Kern-Quadrupolmoments mit dem elektrischen Feldgradienten (EFG) aufgehoben. Der EFG am Orts des Kerns ist ein symmetrischer spurloser Tensor, der sich aus der Ladungsverteilung von Elektronen und anderen Atomkernen ergibt. In der Konvention $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ für die Eigenwerte des EFG ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) sind der Asymmetrie-Parameter η (mit Werten zwischen 0 und 1) in Gl. (3.15) und die (vorzeichenbehaftete) Quadrupolaufspaltung ΔE_{ρ} in Gl. (3.16) definiert:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$
(3.15)
$$\Delta E_{\varrho} = \frac{e_0 Q V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$
(3.16)

Es ist e_0 die (positive) Ladung des Protons und Q das Quadrupolmoment des angeregten ⁵⁷Fe-Kerns ($I = \frac{3}{2}$). Für Q verwenden wir hier den von Sinnecker et al.⁵⁵ bestimmten Wert von 0.158 barn (1 barn = 10^{-28} m²). Wenn $\eta \approx 1$, ist das Vorzeichen von ΔE_Q unbestimmt. Die Nullfeldaufspaltung zwischen den beiden Kramers-Paaren des $I = \frac{3}{2}$ -Zustands des angeregten Kerns beträgt $|\Delta E_Q|$.

Die γ -Strahlung kann von einer kristallinen oder amorphen Probe ebenso rückstoßfrei absorbiert werden. Unterschiede in der elektrischen Monopolwechselwirkung zwischen Elektronen und ⁵⁷Fe-Kern in angeregtem Zustand ($I = \frac{3}{2}$) und Grundzustand ($I = \frac{1}{2}$) sorgen für eine für die jeweilige Umgebung des Kerns charakteristische "chemische" Verschiebung des Mößbauer-Übergangs. Um Resonanz zu erreichen, muss die Strahlungsquelle deshalb mit einer Geschwindigkeit δ auf die Probe zu bewegt werden, sodass die Frequenz dopplerverschoben wird. In einem Mößbauer-Spektrum wird die Absorption als Funktion von δ aufgetragen. Im Spektrum finden sich zwei Peaks im Abstand $|\Delta E_{\varrho}|$, die um die Isomerieverschiebung δ (auch "chemische Verschiebung" genannt) zentriert sind. Isomerieverschiebungen werden in Bezug auf eine standardisierte Strahlungsquelle angegeben, z.B. Fe-Metall bei 298 K.¹⁹ Für Anwendungen in der bioanorganischen Chemie ist die natürliche Häufigkeit von ⁵⁷Fe mit 2.2% oft nicht ausreichend, sodass ggf. das Wachstumsmedium des untersuchten Organismus mit ⁵⁷Fe-Salzen angereichert werden muss.¹⁰⁷

In den hier behandelten biologischen FeS-Clustern sind die ΔE_{ϱ} geeignete Indikatoren für Bindungsverhältnisse und Spinkopplung, wohingegen die δ -Werte hauptsächlich die formalen Oxidationsstufen bzw. die Kovalenz/Ionizität zu den Liganden anzeigen. In paramagnetischen Systemen kann durch magnetische Mößbauer-Spektroskopie auch die ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur aufgelöst werden.¹⁹

Die DFT-Berechnung der Isomerieverschiebung beruht auf einer näherungsweise linearen Beziehung (mit negativer Steigung) zwischen δ und der Elektronendichte ρ_0 am Ort des Kerns. Dieser Zusammenhang ist an anderer Stelle in DFT-Rechnungen ausführlich untersucht und angewandt worden.^{108–111} Es muss ein Testsatz von Fe-Komplexen mit wohldefinierten Molekülstrukturen und experimentell bekannten { δ } zusammengestellt werden. An die Wertepaare aus berechneter Elektronendichte am Ort des Kerns und experimenteller chemischer Verschiebung wird eine Gerade angepasst. Aus der so erhaltenen linearen Beziehung, ergibt sich dann die chemische Verschiebung für das eigentlich interessierende System. Die Einzelheiten zu dieser Kalibrierung anhand eines geeigneten Testsatzes sind in Kapitel 4 und Lit. 14 gegeben.

Wenn sich BS-Zustände praktisch nur hinsichtlich der Spinkonfiguration unterscheiden,^[17] sind elektrische Feldgradienten oder Elektronendichten am Atomkern sehr ähnlich, denn diese Eigenschaften hängen nur von der gesamten Elektronendichte ab, also nicht explizit von der Spindichte. Für unsere Berechnungen wird derjenige BS-Zustand ausgewählt, der die Spindichteverteilung im Grundzustand (hinsichtlich der Vorzeichen der Projektionskoeffizienten der einzelnen Spinzentren, s. Anhang zu Kapitel 2) am besten beschreibt. Für die hier behandelten Systeme können EFG und ρ_0 innerhalb weniger Sekunden aus den SCF-Orbitalen der DFT-Rechnung erhalten werden.

Die DFT-Berechnungen in dieser Arbeit nutzten die kommerziellen Programmpakete Jaguar,¹¹² Turbomole¹¹³ und Gaussian.¹¹⁴ Startnäherungen für BS-Zustände werden mit

^[17] Aufgrund der Valenzdelokalisierung und unterschiedlicher lokaler Spinzustände trifft dies für den proximalen Cluster der MBH aber nicht zu, s. Kapitel 4.

Turbomole aus einer konvergierten HS-Rechnung durch "Flippen" des Spins ausgewählter lokalisierter magnetischer Orbitale generiert. Mit Jaguar können BS-Zustände auch ohne vorherige SCF-Konvergenz des HS-Zustands konstruiert werden.

Die Berechnung spektroskopischer Eigenschaften (ZFS- und Hyperfeintensoren, Feldgradienten etc.) erfolgte mit unserem hauseigenen Programm MAG.¹⁰⁰ Die Details der Berechnungen geben die einzelnen Kapitel.

3.3 DIAGONALISIERUNG DES SPIN-HAMILTONOPERATORS

Zur Berechnung verschiedener spektroskopischer und thermodynamischer Eigenschaften für einen gegebenen Spin-Hamiltonoperator habe ich im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von C- und MATLAB-Programmen geschrieben. Die C-Programme verwenden CLAPACK, eine Übersetzung der in FORTRAN geschriebenen LAPACK-Bibliothek. Die enthaltene Funktion ZHEEV liefert sämtliche Eigenwerte und optional - die Eigenvektoren einer komplexen hermiteschen Matrix (hier meist der Hamiltonmatrix). Streng genommen sollte man nur bei der Berechnung aller Eigenwerte und Eigenvektoren von einer (vollständigen) Matrixdiagonalisierung sprechen, ich werde den Begriff der Diagonalisierung aber mitunter auch dann verwenden, wenn nur (einzelne) Eigenwerte benötigt werden. In MATLAB nutze ich die Funktion eig zur vollständigen Diagonalisierung. Wenn die Matrix dafür zu groß ist (Mn₁₂), berechne ich mit der MATLAB-Funktion eigs nach dem Lanczos-Algorithmus nur eine vorgegebene (kleine) Zahl der energetisch niedrigsten Eigenwerte und Eigenvektoren.^[18] Für die Mehrzahl der zeitlich anspruchsvollen Rechnungen wurden MATLAB-Programme mit der weitgehend kompatiblen Software GNU Octave ausgeführt.^[19]

Einige für den Umgang mit Spin-Hamiltonoperatoren benötigte Grundlagen der Quantentheorie des Drehimpulses sind im Anhang zu Kapitel 2 zusammengefasst.

^[18] Weil die eigs-Funktion die Eigenwerte mit dem größten Betrag liefert, kann es notwendig sein, vorher ein Vielfaches der Einheitsmatrix von der Hamiltonmatrix abzuziehen.

^[19] In wenigen Fällen beobachtete ich Konvergenzprobleme bei der Ausführung der eigs-Funktion mit Octave3. Dieselben Rechnungen konvergierten mit MatlabR2015a.

Kapitel 3 Broken-Symmetry-DFT und Berechnung magnetischer Eigenschaften

4 Mößbauer-Parameter des proximalen Clusters Membrangebundener Hydrogenasen

Vor einigen Jahren wurde in Membran-gebundenen Hydrogenasen (membrane-bound hydrogenases, MBHs) ein dem [Ni-Fe]-Aktivzentrum nächstgelegener ("proximaler") [4Fe-3S]-Cluster von vormals unbekannter Art entdeckt, welcher vermutlich für die charakteristische Sauerstofftoleranz dieser Enzyme verantwortlich ist.

Um genauere Einblicke in die elektronische Struktur des proximalen Clusters zu gewinnen, haben wir mittels DFT-Methoden ⁵⁷Fe-Mößbauer-Parameter berechnet (elektrische Feldgradienten, Isomerieverschiebungen und Hyperfeinkopplungen). Die vorgestellten Ergebnisse revidieren die Zuordnung von Mößbauer-Signalen zu den einzelnen Eisenzentren des reduzierten Zustands des proximalen Clusters (RED, [4Fe-3S]³⁺). Für den superoxidierten Zustand (S-OX, [4Fe-3S]⁵⁺) legen wir eine Kontroverse über die entsprechende Zuordnung bei, und richten besonderes Augenmerk auf die Spinkopplung zwischen den Fe-Zentren. Die theoretischen ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren sind mit den sehr untypischen Ergebnissen der Spektrensimulationen unvereinbar und unterstreichen, dass zusätzliche experimentelle Anstrengungen notwendig sind, um die magnetischen Eigenschaften des proximalen Clusters genauer zu verstehen.

Der Inhalt dieses Kapitels ist veröffentlicht in: Ghassemi Tabrizi, S.; Pelmenschikov, V.; Noodleman, L.; Kaupp, M. J. Chem. Theory Comput. **2016**, *12*, 174–187.

4.1 EINLEITUNG

Membran-gebundene NiFe-Hydrogenasen (MBHs) aus Organismen wie Aquifex aeolicus (Aa), Escherichia coli (Ec), Hydrogenovibrio marinus (Hm) oder Ralstonia eutropha (Re) katalysieren die Oxidation von Wasserstoff nach $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$. Molekularer Sauerstoff kann dabei in gewöhnlicher Umgebungskonzentration vorhanden sein und stellt den terminalen Elektronenakzeptor dar.^{115–118} MBHs finden großes Interesse in der biologisch inspirierten Katalyseforschung, und ein verbessertes Verständnis dieser Enzyme wird im weiteren Sinne auch mit Blick auf die Nutzung von H_2 als Energiequelle angestrebt.¹

Die bemerkenswerte Sauerstofftoleranz ist zurückgeführt worden auf die formale Ersetzung eines in den sauerstoffempfindlichen NiFe-Hydrogenasen vorhandenen konventionellen [4Fe-4S]-Kubans durch einen ungewöhnlichen [4Fe-3S]-Cluster. Dieser befindet sich in einer Entfernung von ~11 Å "proximal" zum aktiven [Ni-Fe]-Zentrum.^{119–121} Genau wie beim [4Fe-4S]-Cluster vom Kuban-Typ ist an jedes der vier Eisenzentren des proximalen [4Fe-3S]-Clusters jeweils eine Cysteinat-Seitenkette terminal koordiniert. Um formal zum [4Fe-3S]-Cluster zu gelangen, muss in [4Fe-4S] aber ein anorganisches μ_3 -Sulfid durch zwei "überzählige" Cysteinat-Liganden ersetzt werden: Cys19 verbrückt Fe1 und Fe4 (Nummerierung für Re-MBH¹²⁰ oder Ec-MBH,121 sofern nicht anders angegeben), und Cys120 bindet terminal an Fe3 (Abbildung 1). Im katalytischen Zyklus spielen zwei Redoxzustände des proximalen Clusters eine Rolle, RED und OX. Das Paar RED/OX, [4Fe-3S]³⁺/[4Fe-3S]⁴⁺, ist in Bezug auf die Oxidationszustände äquivalent zum Paar [4Fe-4S]⁺/[4Fe-4S]²⁺ der gewöhnlichen [4Fe-4S]-Systeme. Im Unterschied zu letzteren ermöglicht die besondere strukturelle Flexibilität des proximalen Clusters bei physiologischem Redoxpotential aber die Bildung eines dritten, superoxidierten Zustands [4Fe-3S]5+ (S-OX, formal äquivalent dem oxidierten Zustand [4Fe-4S]³⁺ von Hochpotential-Eisen-Schwefel-Proteinen). S-OX wird stabilisiert, indem die deprotonierte Amidfunktion des Protein-Rückgrats von Cys20 an Fe4 bindet (Abbildung 1).^{119,[20]} Dies erlaubt es dem

^[20] Als ergänzende Erklärung für die auffallend geringe Potentialdifferenz (< 220 mV) zwischen den Redoxpaaren RED/OX- und OX/S-OX ist vorgeschlagen worden,¹⁴³ dass keiner der drei Redoxzustände

proximalen Cluster, rasch zwei Elektronen an das zweikernige [Ni-Fe]-Aktivzentrum zu übertragen (RED \rightarrow S-OX), sodass dort bei Bindung von O₂ die Bildung der unter physiologischen Bedingungen nur sehr langsam reaktivierbaren Ni-A-Sauerstoffspezies verhindert wird.^{122–126}

Der Mechnismus der reversiblen Umwandlung RED \Rightarrow S-OX ist bereits theoretisch untersucht worden.¹²⁷ In früheren Arbeiten versuchten Volbeda et al.¹²¹ und Pandelia et al.,¹²⁸ anhand von DFT-Rechnungen Mößbauer(MB)-Signale^{122,128} den Eisenzentren in der Molekülstruktur des S-OX-Clusters zuzuordnen, kamen aber zu vollkommen unterschiedlichen Schlussfolgerungen über die elektronische Struktur von S-OX. Es konnte kein Konsens über die Identität von MB-Zentren, Spinzustände der Fe-Ionen und die Spinkopplung erzielt werden.^{129,130} Außerdem erscheint die in Lit. 128 auf Grundlage berechneter MB-Parameter favorisierte Struktur für den reduzierten Zustand des Clusters zweifelhaft, denn sie unterscheidet sich drastisch von verfügbaren Kristallstrukturen.

Eine eingehende Wiederaufnahme der Untersuchung der elektronischen Struktur des proximalen Clusters in beiden paramagnetischen Redoxzuständen, RED und S-OX $(S = \frac{1}{2})$, aus objektivem Blickwinkel und mit umfassender Berücksichtigung der verfügbaren spektroskopischen Daten, erschien daher erforderlich und soll im Folgenden dargestellt werden.

Die Frage nach der elektronischen Struktur von S-OX wird dabei eindeutig beantwortet, denn die Interpretation der Rechnungen ist unzweideutig. Für RED zeigen wir, dass ein Modell, das hervorragend mit Röntgendaten übereinstimmt, tatsächlich auch vernünftige MB-Parameter vorhersagt. Auf Grundlage unserer Berechnungen erscheint mit Blick auf die ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur eine Neubewertung der magnetischen Mößbauer-Spektren angeraten.

energetische Stabilisierung durch spinabhängige Delokalisierung (Doppelaustausch¹³) zwischen Eisenzentren von gemischtvalenten Paaren erfährt (d.h. $Fe^{2+}-Fe^{3+}$).



Abbildung 4-1: Strukturoptimierte Modelle (links) des proximalen Clusters von *Re*-MBH (aus Lit. 127) und schematische Darstellung der Umwandlung zwischen verschiedenen Zuständen (rechts). Von oben nach unten: reduzierter Zustand $[4Fe-3S]^{3+}$ RED_D³⁺ (a) und Modelle für den superoxidierten Cluster, $[4Fe-3S]^{5+}$: S-OX_{D-H}⁵⁺ (b), S-OX_D⁵⁺ (c) und S-OX_P⁵⁺ (d). Nummerierung der Eisen- und Sulfidionen und der Seitenketten entspricht PDB 3RGW.¹²⁰ Zur besseren Übersicht sind nur polare (deprotonierbare) H-Atome abgebildet. Alle Modelle wurden auf dem PBE/lacv3p** Theorielevel optimiert, in Zustand BS13 (s. Abschnitt 4.3.2). Adaptiert aus Lit. 14 (Copyright American Chemical Society 2015).

4.2 EXPERIMENTELLE DATEN

An erster Stelle wird die elektronische Struktur von FeS-Clustern durch die formalen Oxidations- und Spinzuständen der Metallionen charakterisiert, in einem nächsten Schritt sind Austausch- und ggf. Doppelaustausch-Wechselwirkungen zu quantifizieren.^{93,131} Zur Aufklärung der Elektronenstruktur biologischer FeS-Cluster ist ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie, häufig in Verbindung mit EPR-Messungen, äußerst hilfreich.^{19,132,133} Weil DFT-Berechnungen genaue Vorhersagen von chemischen Verschiebungen δ und Kern-Quadrupolaufspaltungen ΔE_{ϱ} liefern,^{108–111} eignen sie sich, "spektroskopische Metallzentren" spezifischen Atomen in der Molekülstruktur zuzuweisen. Sie sind zu diesem Zweck aber erst relativ selten eingesetzt worden (siehe z.B. Lit. 121, 128 und 134).

Die experimentellen Mößbauer-Parameter des proximalen Clusters der MBH sind in Tabelle 4–1 zusammengefasst. In einer ersten Untersuchung an *Aa*-MBH (ohne angelegtes Magnetfeld), bestimmten Pandelia et al.¹²² chemische Verschiebungen δ , Quadrupolaufspaltungen ΔE_{ϱ} und Asymmetrieparameter η für die vier Eisenionen des S-OX-Clusters ($S = \frac{1}{2}$). In Simulationen wurden zwei Fe³⁺-Zentren ($\delta = 0.26 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) gleichwertig behandelt.¹²² Volbeda et al.¹²¹ nutzten diese Daten als Bezugspunkt für die Bewertung verschiedener DFT-Strukturmodelle.

Magnetische Mößbauer-Spektroskopie erlaubte nachfolgend eine detailliertere Charakterisierung des proximalen Clusters von *Aa*-MBH:¹²⁸ Spektrensimulationen ergaben δ , ΔE_{ϱ} und HFCs für alle Fe-Zentren in den beiden paramagnetischen Redoxzustände RED und S-OX.

Aus DFT-Rechnungen leiteten Pandelia et al.¹²⁸ und Volbeda et al.¹²¹ für den superoxidierten Zustand des proximalen Clusters unterschiedliche Zuordnungen der Signale zu Fe-Zentren ab. Auch die Konformation (proximal oder distal) und der Protonierungszustand des Glutamat-Rests nahe Fe4, sowie der Spinzustand von Fe4 in S-OX wurden widersprüchlich diskutiert.^{129,130} Für RED wurde auf Grundlage eines Vergleichs mit simulierten { δ } und { ΔE_Q } eine optimierte Struktur vorgeschlagen (s. Tabelle S8 in Lit. 128), die sich fundamental von verfügbaren mittels Röntgenbeugung bestimmten Strukturen unterscheidet.^{119–121} So ist die Bindung zwischen Fe3 (in *Re*- und *Ec*-MBH-Nummerierung) und einem der überzähligen Cysteinat-Liganden, Cys120, gebrochen, und der Fe3–Fe4 Abstand von 3.98 Å auf 2.81 Å stark kontrahiert.

	Zentrum ^a	$\Delta E_{\mathcal{Q}}$ $(\mathrm{mm}\cdot\mathrm{s}^{-1})^{\mathrm{b}}$	δ (mm · s ⁻¹)	η	A _{iso} (MHz)
S-OX ¹²²	S	2.41	0.46	-	-
		0.60	0.26	-	-
		0.60	0.26	-	-
		1.23	0.40	-	-
S-OX ¹²⁸	S	2.45	0.46	0.5	+25.7
		0.70	0.39	1.0	-47.9
		0.60	0.28	0.3	+33.4
		1.00	0.40	0.7	-33.6
RED ¹²⁸	S	+2.60	0.50	0.1	+19.30
		+0.84	0.42	0.3	-34.50
	F	+1.52	0.71	0.3	$\pm 43.24^{c}$
		+1.23	0.44	0.9	∓27.63 [°]

Tabelle 4-1: Experimentelle ⁵⁷Fe-Mößbauer-Parameter,^{122,128} für reduzierten und superoxidierten proximalen Cluster der MBH^a

^aDie Bezeichnungen der Signale einzelner Zentren (S = "special", F = "ferrous") folgt Lit. 128. ^bDie Vorzeichen der { ΔE_{Q} } konnten für S-OX nicht vollständig bestimmt werden.^{122,128} ^cDie Vorzeichen der A_{iso} für zwei Zentren im RED-Cluster konnten nicht bestimmt werden (s. Tabelle S6 im Begleitmaterial zu Lit. 128).

Es sei festgehalten, dass eine neuere Strukturbestimmung durch Röntgenbeugung für den S-OX-Cluster von *Re*-MBH eine etwas andere Struktur fand, in welcher ein Hydroxyl-Ligand an Fe1 koordiniert.¹³⁵ Die Überprüfung dieser vorgeschlagenen Spezies im Hinblick auf MB-Parameter lag nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit und sollte zukünftig separat vorgenommen werden.

4.3 EINZELHEITEN DER BERECHNUNGEN

4.3.1 Modellstrukturen und DFT-Methodik

Strukturmodelle für den reduzierten Cluster wurden in Lit. 127 aus Röntgendaten für *Re*-MBH¹²⁰ (PDB 3RGW) konstruiert. Einige hier ergänzend vorgenommene Optimierungen folgten demselben Protokoll: Strukturoptimierungen ohne Dispersionskorrekturen wurden mit dem GAUSSIAN 09 Programmpaket unter Verwendung des lacv3p** Basissatzes mit effektivem Pseudopotential an Fe¹³⁶ und einem polarisierbaren Kontinuum-Lösungsmittelmodell¹¹⁴ durchgeführt (relative Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 4.0$). Die α -Kohlenstoffatome des Proteinrückgrats wurden in den Optimierungen festgehalten, mit Ausnahme des α -Kohlenstoffatoms von Cys20. Letzterem muss nämlich zusätzliche Flexibilität gewährt werden, denn seine (deprotonierte) Amidfunktion bindet in S-OX an Fe4 (s. Abbildung 4-1).

Im Vergleich zur per Röntgenbeugung bestimmten Struktur (der "Kristallstruktur") überschätzt das B3LYP-Funktional^{89,85} die Metall-Ligand-Bindungslängen erheblich,¹²⁷ daher diskutieren wir nur die deutlich besseren PBE^{84,137}-Strukturen.

Zur Berechnung spektroskopischer Eigenschaften haben wir mit dem Turbomole 6.3 Programmpaket¹¹³ genaue Einzelpunktrechnungen an optimierten Cluster-Strukturen durchgeführt. Wir haben einen (15s11p6d) / [9s7p4d] Allelektronen-Basissatz^{138–140} für die Fe-Atome verwendet, welcher zur Beschreibung von Hyperfeinkopplungen gut geeignet ist.^{139,140} Den Atomen aller übrigen Elemente wurde der flexible IGLO-II¹⁴¹ Basissatz zugewiesen. Diese Kombination von Basissätzen wird im Folgenden mit "EPRB" bezeichnet. Lösungsmitteleffekte wurden mit dem Conductor-Like-Screening-Model (COSMO¹⁴²) berücksichtigt ($\varepsilon = 4.0$). Diese Berechnungen verwendeten die Dichtefunktionale PBE und B3LYP. Anschließend wurden die Wellenfunktionen (d.h. Kohn-Sham-Orbitale und deren Energien und Besetzungszahlen) in unser hauseigenes Programm MAG¹⁰⁰ importiert, um den elektrischen Feldgradienten (ΔE_{ϱ} und η , s. Abschnitt 3.2.4), die Elektronendichte (ρ_0 , proportional zu δ) an der Position des jeweiligen Fe-Kerns und die Hyperfeinkopplungen (s. Abschnitt 3.2.2) zu berechnen.

4.3.2 Broken-Symmetry Zustände

Ein Broken-Symmetry-Zustand wird dargestellt durch eine einzelne Kohn-Sham-Determinante mit maximaler lokaler Projektion der High-Spin Fe²⁺- und Fe³⁺-Spinzentren (mit lokalem Spin s = 2 bzw. $s = \frac{5}{2}$). Für die Beschreibung der Elektronendichte (für die Berechnung von δ und ΔE_Q) bzw. der Spindichte (für die Berechnung von HFCs, unter Verwendung geeigneter Projektionstechniken, s. Kapitel 2) des jeweiligen $S = \frac{1}{2}$ Zustands von RED bzw. S-OX kommen BS-Zustände mit $M = \sum_{i} m_{i} = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{2} = \frac{1}{2}$ in Frage. Wenn eine klare Präferenz für die Lokalisierung des "überschüssigen" Elektrons an einem der Zentren des MV-Paars besteht (entweder Fe³⁺-Fe²⁺, oder Fe²⁺-Fe³⁺),^[21] oder nach SCF-Konvergenz die Valenzlokalisierung zwischen den beiden Zentren verloren ist (delokalisiertes MV-Paar, Fe^{2.5+}-Fe^{2.5+}), sind im Wesentlichen sechs Konfigurationen [2Fe¹:2Fe¹] zu betrachten, mit je zwei parallel orientierten lokalen Spins, wobei " \uparrow " = "netto α " ($m_i > 0$) und " \downarrow " = "netto β " ($m_i < 0$) bedeuten. Vor allem der S-OX-Cluster ist sehr asymmetrisch, was allgemein Valenzlokalisierung begünstigt.⁹³ Wie in Lit. 127 bezeichnen wir Broken-Symmetry-Zustände mit "BS*ab*". Wenn $M = \sum_{i} m_i = +\frac{1}{2}$, sind *a* und *b* die Nummern der \uparrow - und \downarrow -Fe-Zentren. Zustand BS13 des S-OX-Clusters ist in Abbildung 4-2 schematisch illustriert und Spindichteplots für HS, BS12, BS13 und BS34 sind in Abbildung 4-3 dargestellt.

Unsere Benennung anhand der Nummern der \downarrow -Zentren deckt sich mit Lit. 128, aber die Nummerierung der Fe-Atome ist unterschiedlich.^[22] Für den reduzierten Zustand unterscheidet sich unsere Nomenklatur von Lit. 143, denn dort wurden die Nummern der \uparrow -Zentren verwendet ($\sum_{i} m_{i} = +\frac{1}{2}$).

^[21] Unter einem MV-Paar verstehen wir per Definition zwei Zentren Fe²⁺ und Fe³⁺, die in einer Spinkonfiguration (BS-Zustand) parallelen Spin haben.

^[22] Die Nummerierung der Eisenzentren des proximalen Clusters von *Hm*-MBH in Lit. 128 kann wie folgt in die Nummerierung für *Re*-MBH und *Ec*-MBH überführt werden: Fe1 \rightarrow Fe1, Fe2 \rightarrow Fe4, Fe3 \rightarrow Fe2 und Fe4 \rightarrow Fe3.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des S-OX-Clusters im Zustand BS13. Es deuten Pfeile " \uparrow " und " \downarrow " einen lokalen Überschuss von α - bzw. β -Spindichte an. Die Bindung zwischen Fe4 und dem deprotonierten Amid des Rückgrats von Cys20 ist in Blau eingezeichnet. Die gestrichelten Linien deuten die in Strukturen S-OX_D bzw. S-OX_P realisierte alternative Koordination Fe4–S19 bzw. Fe4–O76 an. Adaptiert aus Lit. 14 (Copyright American Chemical Society 2015).



Abbildung 4-3: Spindichteplots und Spinkonfigurationen (Reihenfolge Fe1, Fe2, Fe3, Fe4) der Zustände HS, BS12, BS13 und BS14, berechnet auf B3LYP-Level an S- OX_P^{5+} . Isoflächen für die Spindichte $(\rho_{\alpha} - \rho_{\beta})$ haben Werte: +0.012 a.u. (blau) bzw. -0.012 a.u. (pink); eine atomare Einheit a.u. entspricht einem Elektron pro Kubikbohr.

4.3.3 Berechnung von Mößbauer-Parametern

Für die Kalibrierung der Berechnung von δ (Bestimmung von Achsenabschnitt und Steigung in der angenommenen linearen Beziehung zwischen δ und der Elektronendichte ρ_0 am Kern, s. Abschnitt 3.2.4) haben wir den Testsatz von Sandala et al.¹¹¹ ausgewählt. Enthalten sind Nitrosyl-Komplexe (Fe-NO) und FeS-Systeme. Weil sich die Qualität der Kalibrierung signifikant verbessert, wenn beide Arten von Komplexen separat behandelt werden,¹¹¹ haben wir uns hier auf die FeS-Systeme (ohne Nitrosyl-Liganden) beschränkt. Da der Testsatz auch sechs vierkernige FeS-Cluster umfasst, ist er für unsere gegenwärtige Untersuchung besonders gut geeignet. Aus Gründen der Konsistenz haben wir alle Strukturen des Testsatzes neu optimiert, auf demselben Theorielevel ("level of theory", d.h. eine bestimmte Kombination aus Funktional und Basissatz), das für die Modelle des proximalen Clusters verwendet wurde. Die Startstrukturen der Testkomplexe sind im Begleitmaterial zu Lit. 111 gegeben. Es ist entscheidend, dass die anschließenden Einzelpunktrechnungen dasselbe Dichtefunktional und denselben Allelektronen-Basissatz verwenden wie die Rechnungen am interessierenden System (dem proximalen Cluster). Da die Elektronendichte am Kern extrem empfindlich von Funktional und Basissatz abhängt, ist eine Kalibrierung immer nur für das jeweilige Theorielevel gültig.

Sandala et al.¹¹¹ hatten gefunden, dass B3LYP-Einzelpunktrechnungen an Strukturen, die mit einem GGA-Funktional optimiert wurden (OLYP in Lit. 111) allgemein gute Vorhersagen für δ und ΔE_{ϱ} liefern. Weniger gute Ergebnisse für entsprechende Rechnungen an B3LYP-Strukturen konnten auf eine Überschätzung der Metall-Ligand Bindungslängen zurückgeführt werden, welche für mehrkernige Komplexe besonders ausgeprägt ist.¹¹¹ Eine analoge Beobachtung zur Überschätzung der Bindungslängen durch B3LYP wurde auch in früheren Rechnungen am proximalen Cluster der MBH gemacht.¹²⁷ Daher haben wir die Kalibrierung der δ -Berechnung durch B3LYP- bzw. PBE-Einzelpunktrechnungen an PBE-Strukturen vorgenommen.

Für experimentelle Daten, die sich auf höhere Temperaturen beziehen, rechneten Sandala et al.¹¹¹ experimentelle δ unter Berücksichtigung des Dopplereffekts zweiter Ordnung um auf die entsprechend bei einer Temperatur von T = 4.2 K erwarteten Werte (in jedem Fall bezogen auf Eisenmetall bei T = 300 K). Dazu wurde angenommen, dass sich gemessene δ mit der Temperatur linear verringern, um 0.12 mm·s⁻¹ zwischen

T = 4.2 K und T = 300 K. Diese auf T = 4.2 K umgerechneten Werte wurden von uns übernommen. Obwohl dies aus Lit. 128 nicht eindeutig hervorgeht, beziehen sich die dort angegeben δ (und ΔE_{ϱ}) vermutlich auf T = 160 K (genau wie die für S-OX sehr ähnlichen Werte aus einer früheren Arbeit¹²²). Deswegen haben wir von unseren berechneten δ jeweils 0.063 mm·s⁻¹ abgezogen, also von T = 4.2 K auf T = 160 K umgerechnet. Diese Korrektur führt zu etwas besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Die berechneten Werte für η hängen zu empfindlich von kleinen Änderungen der Molekülstruktur ab, um von hohem diagnostischem Wert zu sein. Außerdem ist ihre Extraktion aus experimentellen Spektren mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet als die Bestimmung von { ΔE_Q } und { δ }. Die { ΔE_Q } sind geeignete Indikatoren für Bindungsverhältnissen und Spinkopplung, wohingegen die { δ } hauptsächlich die formalen Oxidationsstufen bzw. die Kovalenz/Ionizität zu den Liganden anzeigen. Das Vorzeichen von ΔE_Q kann sich durch eine kleine Störungen ändern, wenn η einen Wert nahe bei 1 hat.

⁵⁷Fe-HFCs in FeS-Komplexen werden schon lange theoretisch untersucht und berechnet.¹⁴⁴ Bisher ist die quantitative Genauigkeit in der expliziten Berechnung der isotropen HFC-Komponente A_{iso} aber beschränkt durch die Problematik der korrekten Beschreibung von Rumpfschalen-Spinpolarisation.¹³⁹ Die per DFT berechneten A_{iso} haben wir daher semiempirisch korrigiert. Aus einem Vergleich mit experimentellen A_{iso} für einen Satz von zwölf verschiedenen Fe-Zentren haben wir Faktoren $f_{FC} = 1.94$ und $f_{PC} = 3.61$ zur separaten Skalierung des Fermi-Kontakt- und Pseudokontakt-Beitrags zur isotropen Kopplung bestimmt. Die Details hierzu finden sich in Abschnitt 5 des Begleitmaterials zu Lit. 14. Dort ist auch ein semiempirisches Schema von Mouesca et al.¹⁴⁴ erklärt, welches auf einer Proportionalität zwischen Fe-3*d*-Mulliken-Spinpopulation und A_{iso} basiert, welches wir alternativ verwenden. Anisotrope HFC-Beiträge hängen weniger stark von der Rumpfschalen-Spinpolarisation ab¹⁴⁵ und werden deshalb nicht skaliert.
4.3.4 Spinprojektion

Die Berechnung von intrinsischen HFC-Tensoren aus Broken-Symmetry-Rechnungen ist in Abschnitt 3.2.2 erklärt. Durch Spinprojektion im Strong-Exchange-Limit vernachlässigen wir lokale ZFS unter der Annahme, dass der $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand von angeregten Multipletts gut separiert ist. Für FeS-Cluster ist diese Annahme häufig gerechtfertigt.⁹³

Weil für S-OX verschiedene formale Kopplungsschemata möglich erscheinen, um den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand zu erklären, extrahieren wir Kopplungskonstanten aus DFT-Energien verschiedener Spinkonfigurationen (s. Abschnitt 3.2.1) und diagonalisieren den Austausch-Hamiltonoperator numerisch. Die resultierenden Projektionskoeffizienten unterscheiden sich sehr stark von früheren eher qualitativ begründeten Vorschlägen (Lit. 121, 127, 128). Partielle Delokalisierung im MV-Paar wurde durch einen zusätzlichen Term im Hamiltonoperator berücksichtigt (Doppelaustausch, s. Begleitmaterial zu Lit. 14). Aufgrund der überwiegenden Valenzlokalisierung im asymmetrischen S-OX-Cluster erwies sich dieser Effekt aber als praktisch vernachlässigbar.

4.4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.4.1 Molekülstrukturen

4.4.1.1 S-OX-Zustand

Drei mögliche Strukturen der S-OX-Form des proximalen Clusters, S- OX_{D-H}^{5+} , S- OX_D^{5+} und S- OX_P^{5+} , unterscheiden sich in der Konformation (distal/proximal) und dem Protonierungszustand eines Glutamatrests (Glu76) in der Nähe des strukturell ausgezeichneten Zentrums Fe4. DFT-optimierte Strukturen (insbesondere S- OX_P^{5+} und S- OX_D^{5+} , s. Abbildung 4-1) stimmen gut mit durch Röntgenbeugung^{119,121} bestimmten Strukturen überein.¹²⁷ In S- OX_{D-H}^{5+} ist Glu76 an demjenigen Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe protoniert, welches bezüglich Fe4 distal gelegen ist.

Wir haben S- OX_{D-H}^{5+} , S- OX_D^{5+} und S- OX_P^{5+} als mögliche Modelle für die in HYSCORE-,¹⁴⁶ ENDOR-,¹³⁵ und Mößbauer-Experimenten^{122,128} detektierte S-OX-Spezies untersucht. Obwohl DFT-Strukturoptimierungen im Zustand BS12 die niedrigsten Energien liefern,¹²⁷ sind die energetischen Unterschiede zwischen BS12 und

BS13 klein. Der gegenwärtige Versuch, unter Berücksichtigung von D3-Dispersionskorrekturen, eine Struktur S- OX_{P-H}^{5+} zu finden, in welcher ein distal protoniertes Glu76 über die Carbonylgruppe der Säurefunktion an Fe4 koordiniert, war nicht erfolgreich. Trotz der Unterschiede in der Modellierung (wir verwenden einen reinen QM-Ansatz, während Volbeda et al. ein QM/MM-Modell für die Optimierung verwendeten), sind angesichts unserer Resultate Zweifel angebracht an der Stabilität einer Struktur¹²¹ der Art PC3^{*H*} (bzw. S-OX_{P-H}⁵⁺).

4.4.1.2 RED-Zustand

Weil es praktisch keine Zweideutigkeiten bezüglich Protonierungszuständen oder Koordination gibt, stellt RED_{D}^{3+} das einzige hier untersuchte Strukturmodell für den reduzierten Zustand dar. Es stimmt für alle BS-Zustände gut mit der Kristallstruktur überein.

4.4.2 Broken-Symmetry-Zustände und lokaler Spin der Fe-Zentren

Für RED_{D}^{3+} , S- OX_{D-H}^{5+} , S- OX_{D}^{5+} und S- OX_{P}^{5+} sind die relativen Energien aller sechs BS-Zustände in Tabelle 4-2 gegeben, in Tabelle 4-3 sind Mulliken-Spinpopulationen gesammelt.

Tabelle 4-2: Relative Energien (in kcal/mol) bezüglich des niedrigsten BS-Zustands: (auf dem Level der Optimierung, PBE/lacv3p**, aus Lit. 127) / (PBE/EPRB-Einzelpunktrechnung) / (B3LYP/EPRB-Einzelpunkt).

	RED _D ³⁺	S-OX _{D-H} ⁵⁺	S-OX _D ⁵⁺	S-OX _P ⁵⁺
BS12	1.5/0.0/0.9	0.0/0.0/0.0	0.0/0.5/0.0	0.0/0.0/0.0
BS13	1.2/1.2/0.0	0.2/0.1/0.4	1.9/0.7/2.3	4.8/3.4/3.2
BS14	0.0/3.7/4.6	9.8/-/-	12.6/-/-	10.1/-/-
BS23	2.4/3.9/4.6	9.9/_/_	12.0//	10.8/—/—
BS24	1.4/2.2/5.6	0.6/0.3/8.2	1.6/0.0/7.7	3.1/1.8/5.7
BS34	3.4/2.8/1.8	1.5/0.9/6.7	1.3/1.1/6.2	3.5 ^c /2.8/6.4

		RED _D ³⁺	S-OX _{D-H} ⁵⁺	S-OX _D ⁵⁺	S-OX _P ⁵⁺
	Fe1	-2.84/-3.39	-3.17/-3.56	-3.22/-3.57	-3.34/-3.61
D010	Fe2	-2.95/-3.42	-3.09/-3.55	-3.18/-3.60	-3.11/-3.58
BS12	Fe3	3.37/3.78	3.29/3.69	3.34/3.72	3.33/3.71
	Fe4	3.09/3.46	3.49/3.84	3.55/3.86	3.62/3.90
	Fe1	-2.76/-3.40	-2.68/-3.35	-2.68/-3.34	-2.81/-3.40
DC12	Fe2	3.24/3.61	3.16/3.66	3.20/3.68	3.17/3.68
BS13	Fe3	-3.22/-3.50	-3.34/-3.72	-3.39/-3.74	-3.39/-3.75
	Fe4	3.33/3.59	3.58/3.88	3.60/3.89	3.73/3.98
	Fe1	-3.06/-3.46	_	_	_
DC14	Fe2	3.12/3.53	_	_	_
BS14	Fe3	3.51/3.70	_	_	_
	Fe4	-3.14/-3.45	_	_	_
	Fe1	3.31/3.60	_	_	_
DG22	Fe2	-2.56/-3.23	_	_	_
BS23	Fe3	-3.27/-3.58	_	_	_
	Fe4	3.25/3.59	_	_	_
	Fe1	3.08/3.46	3.04/3.69 ^b	2.90/3.39	3.10/3.47
DC24	Fe2	-2.99/-3.44	-3.09/-3.63 ^b	-3.14/-3.67	-3.19/-3.68
BS24	Fe3	3.41/3.78	3.33/3.70 ^b	3.39/3.74	3.42/3.75
	Fe4	-2.91/-3.37	$-2.68/-3.40^{b}$	-2.54/-2.93	-2.74/-3.00
	Fe1	3.33/3.60	3.22/3.57	3.28/3.59	3.40/3.64
DC24	Fe2	3.20/3.58	3.12/3.56	3.18/3.60	3.23/3.60
В534	Fe3	-3.17/-3.50	-3.20/-3.67	-3.30/-3.71	-3.33/-3.71
	Fe4	-2.76/-3.40	-2.31/-2.80	-2.36/-2.86	-2.50/-2.91

Tabelle 4-3: Mulliken-Spinpopulationen für alle Fe-Zentren, berechnet für die optimierten (PBE/lacv3p**) RED- und S-OX-Modelle. Die relativen Energien sind in Tabelle 4-2 gegeben.

^aFür S-OX wurden BS14 und BS23 aufgrund hoher Energien (vgl. Tabelle 4-2) für die Berechnung von Mößbauer-Parametern ausgeschlossen. ^bB3LYP/EPRB-Einzelpunktrechnungen für S-OX_{D-H}⁵⁺ lieferten ein High-Spin Fe4²⁺; auf dem Level der Optimierung wurde ein Fe4³⁺ erhalten, $S_4 = \frac{3}{2}$, und ein Fe1²⁺. ^cIn Lit. 127 handelte es sich bei S-OX_P⁵⁺ im Zustand "BS34" um einen höhergelegenen, "falschen" Zustand. Der korrekte S-OX_P⁵⁺ BS34-Zustand, mit einer um ~10 kcal/mol niedrigeren Energie, wurde in der vorliegenden Arbeit gefunden.

Die PBE/EPRB-Energien unterscheiden sich nur wenig von den direkt auf dem PBE/lacv3p**-Level der Strukturoptimierung erhaltenen (s. Tabelle 4-2). Für B3LYP/EPRB ist die Energiespanne etwas größer. Für RED_D³⁺ unterscheiden sich die BS-Zustände um höchstens ~4 kcal/mol für PBE und ~6 kcal/mol für B3LYP. In Lit. 128 finden sich dagegen Unterschiede von bis zu ~18 kcal/mol (Modell Red1_13). Die größten "Ausreißer" werden durch Inspektion der berechneten MB-Parameter verständlich, denn diese dienen als Indikator für die Fe-Valenzen (s.u.). Die hohe relative Energie von 18 kcal/mol für Modell Red1_13 (B3LYP/PBE, relative Orientierung der lokalen Spins entspricht hier BS12) ist durch ungünstige Valenzlokalisierung im MV-Paar bedingt. Das "überschüssige" Elektron des MV-Paars ist am "falschen" Fe-Zentrum lokalisiert, Fe3²⁺–Fe4³⁺; für BS12 erhalten wir eine deutliche Präferenz für eine Lokalisierung Fe3³⁺–Fe4²⁺ im MV-Paar. Nach unserer Erfahrung kann eine ungünstige Lokalisierung in der Guess-Wellenfunktion in einer Einzelpunktrechnung erhalten bleiben (nach SCF-Konvergenz), normalerweise aber nicht, wenn die Molekülstruktur optimiert wird.

Für S-OX werden BS14 und BS23 ausgeschlossen, denn sie liegen um ~10 kcal/mol über dem "Grundzustand" BS12. Wir berechnen Mößbauer-Parameter daher nur für BS12, BS13, BS24 und BS34, welche ähnliche Energien haben.

Häufig lassen sich Metalloxidationszustände an den Mulliken-Spinpopulationen ablesen. So findet man beispielsweise für die Mn³⁺- und Mn⁴⁺-Ionen in Mn₁₂ beinahe exakt vier bzw. drei ungepaarte Elektronen. In FeS-Clustern ist der diagnostische Wert aber begrenzt, denn die ausgeprägte Delokalisierung von Spindichte auf Schwefelatome reduziert die Mulliken-Spinpopulationen von den idealen Werten, sodass eine Unterscheidung zwischen Fe²⁺ und Fe³⁺ kaum möglich ist.¹⁴⁷ Die Beobachtung, dass in BS24 und BS34 eine gegenüber den anderen BS-Zuständen um etwa Einheit verringerte Spinpopulation an Fe4 vorliegt (s. Tabelle 4-3), ist aber ungewöhnlich und als Indikator für ein High-Spin Fe4²⁺ gedeutet worden.^{121,127} Tatsächlich lässt die Topologie des S-OX-Clusters Valenzlokalisierung in den möglichen MV-Paaren Fe2–Fe4 und Fe3–Fe4 der Zustände BS24 bzw. BS34 erwarten (dies sind die MV-Paare der Guess-Wellenfunktionen), denn die großen Abstände Fe2–Fe4 und Fe3–Fe4 (~4.0 Å bzw. ~5.6 Å) machen die für Delokalisierung erforderliche direkte Überlappung von 3*d*-Orbitalen der beteiligten Zentren unmöglich. Die chemische Intuition erwartet allerdings eine

starke Präferenz (niedrige Energie) für Fe4³⁺, denn Fe4 bindet einen harten Amidliganden (σ-Donor).^{119,121} Die Deutung der geringen Spinpopulation zugunsten eines High-Spin Fe4²⁺ würde dieser Erwartung widersprechen, denn keines der drei strukturellen Modelle für BS24 liegt auf PBE/lacv3p**-Level mehr als 3.1 kcal/mol oberhalb des BS12-Grundzustands (in BS12 ist Fe4 eindeutig "ferric"). Mouesca et al. behaupteten,¹²⁹ dass das von Pandelia et al.¹²⁸ favorisierte Modell Ox2 24 (Spinkonfiguration wie unser BS34, d.h. Fe1 und Fe2 sind \uparrow und Fe3 und Fe4 sind \downarrow) ein Fe1²⁺ und ein Fe4³⁺ besitze, und Fe4 intermediären lokalen Spin $s_4 = \frac{3}{2}$ habe. Tatsächlich können wir für diese Behauptung nun einen ganzen Satz von Belegen anführen. Die Analyse von lokalisierten Orbitalen (Boys-Schema) deutet in BS34 auf ein "ferric" Fe4 hin, mit lokaler z-Projektion von $M_{S_4} = -\frac{3}{2}$ und einem MV-Paar Fe1-Fe2. Verglichen mit der Startnäherung für die BS-Wellenfunktion (dem Initial-Guess) wurde also ein Elektron vom MV-Paar Fe3-Fe4 auf Fe1-Fe2 übertragen. Auf PBE-Level bestätigt sich dies durch eine Betrachtung der kanonischen Molekülorbitale: Beim α -HOMO handelt es sich hauptsächlich um ein 3*d*-Orbital an Fe4, zum β -HOMO tragen d-Orbitale von Fe1 und Fe2 stark bei (mit o-Bindungscharakter zwischen diesen Zentren, vgl. Abbildung 5-6). Eine ähnliche Situation findet sich für BS24, wo Fe4 ebenfalls "ferric" ist, mit einer lokalen Projektion $M_{S_4} = -\frac{3}{2}$. Im Gegensatz zu B34 gibt es in BS24 aber keine Valenzdelokalisierung (Fe1²⁺, Fe3³⁺), denn der Abstand Fe1–Fe3 zwischen den Zentren des MV-Paars ist zu groß.

BS12/BS34 bzw. BS13/BS24 (und auch BS14/BS23) sind also paarweise miteinander verwandt, denn für die beiden Zustände eines Paars bilden dieselben Zentren das MV-Paar. Die jeweiligen Partner werden formal durch einen "spinverbotenen Übergang", d.h. durch Umklappen ("Flippen") eines einzelnen Spins an Fe4 ineinander umgewandelt. Ausgehend von BS12 oder BS13 führt ein solcher Spinflip zu $\sum_{i} m_i = -\frac{1}{2}$ für BS34 bzw. BS24, mit einem Fe4³⁺ mit $s_4 = \frac{3}{2}$. Diese Beobachtung erinnert an die Orbitalkonfigurationen OS1, OS2 und OS3 für oxidierte Cluster [4Fe-4S]³⁺ aus HiPIPs (high-potential iron-sulfur proteins).^{93,148} Für OS1 und OS2 ist eine quantenmechanische Mischung von lokalen Spinzuständen $s = \frac{3}{2}$ und $s = \frac{5}{2}$ an den beiden Zentren des Fe³⁺–Fe³⁺-Paars beschrieben worden.⁹³ Im S-OX-Cluster, bewirkt der große Abstand zwischen den Zentren des "ferric"-Paars Lokalisierung, sodass wohldefinierte lokale Spins $s_3 = \frac{5}{2}$ für BS34 und $s_2 = \frac{5}{2}$ für BS24 entweder mit einer

quantenmechanischen Mischung aus $s_4 = \frac{3}{2}$ und $s_4 = \frac{5}{2}$ oder einem reinen $s_4 = \frac{3}{2}$ gekoppelt sind.

Verkanten ("spin canting"), d.h. $s_4 = \frac{5}{2}$, $m_4 = \frac{3}{2}$ (mit maximalem Betrag für die Projektionsquantenzahlen der übrigen Spinzentren), kann im kollinearen DFT-Ansatz nicht beschrieben werden, sodass ein reiner $s_4 = \frac{5}{2}$ Charakter ausgeschlossen ist. Eine Interpretation zugunsten von $s_4 = \frac{3}{2}$ in BS24 und BS34 wird durch die Erwartungswerte $\langle {f S}^2
angle$ unterstützt. Für BS12 und BS13 hat $\langle {f S}^2
angle$ in einem beliebigen der S-OX-Modelle einen Wert von ~9.3 (B3LYP), nahe beim idealen Wert von 9.75 für zehn ungepaarte α -Elektronen und neun ungepaarte β -Elektronen.^{111,148} Für BS24 und BS34 ist andererseits $\langle S^2 \rangle \approx 8.4$, also um eine Einheit kleiner und nahe dem idealen Wert von 8.75 für neun ungepaarte α -Elektronen und acht ungepaarte β -Elektronen. Indem wir die Projektionen der einzelnen Spins auf die z-Achse spezifizieren (Beträge der Projektionen sind maximal für die jeweilige lokale Spinquantenzahl) haben wir: $|m_1, m_2, m_3, m_4\rangle = |-\frac{4}{2}, -\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}\rangle$ für BS12, $|-\frac{4}{2}, -\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}, +\frac{3}{2}\rangle$ für BS34, $\left|-\frac{4}{2},+\frac{5}{2},-\frac{5}{2},+\frac{5}{2}\right\rangle$ für BS13 und $\left|-\frac{4}{2},+\frac{5}{2},-\frac{5}{2},+\frac{3}{2}\right\rangle$ für BS24.

Insgesamt lassen sich damit vielfältige Belege für $s_4 = \frac{3}{2}$ in BS24 und BS34 anführen: Orbitalanalysen, um etwa eine Einheit verringerte Spinpopulationen an Fe4 und auch die deutlich kürzeren Metall-Ligand-Bindungen an Fe4, verglichen mit Kristallstrukturen. Die enge Orbitalkonfigurations-Partnerschaften BS12 \leftrightarrow BS34 und BS13 \leftrightarrow BS24 (die Partner unterscheiden sich nur durch einen Spinflip an Fe4) führt zu Spinpopulationen (Tabelle 4-3) und { ΔE_Q } (s. Abschnitt 4.2), die zwischen den beiden jeweiligen Partnern für Fe1, Fe2 bzw. Fe3 beinahe identisch, für Fe4 dagegen sehr verschieden sind.

Die beschriebene lokale Spinpaarung an Fe4 ist energetisch möglich. BS24 $(s_4 = \frac{3}{2})$ stellt für S-OX_D⁵⁺ auf PBE/EPRB-Level sogar den Grundzustand dar und liegt um 0.7 kcal/mol unterhalb seines Partners BS13 $(s_4 = \frac{5}{2})$. Ein reines GGA-Funktional wie PBE tendiert jedoch allgemein zur energetischen Überstabilisierung niedrigerer Spinzustände. Auf B3LYP-Level ist die relative Energie von BS24 $(s_4 = \frac{3}{2})$ um ~6 kcal/mol höher. Wir erwarten, dass PBE und B3LYP den "wahren" Wert einrahmen.

Um die intrinsische Präferenz des Fe4-Zentrums für $s_4 = \frac{5}{2}$ (High-Spin), $s_4 = \frac{3}{2}$ (Intermediate-Spin) oder sogar $s_4 = \frac{1}{2}$ (Low-Spin) zu testen, haben wir in den zuvor optimierten BS12-, BS13- und BS34-Strukturen Fe1²⁺, Fe2³⁺ und Fe3³⁺ durch gleichwertige geschlossenschalige Ionen Zn²⁺ und Ga³⁺ ersetzt ("diamagnetische Substitution"). Die Energien der verschiedenen Spinzustände für Fe4 sind in Tabelle 4-4 gegeben.

Auch bei Substitution an der BS12-Struktur zeigen beide Funktionale eine leichte Präferenz für $s_4 = \frac{3}{2}$. Die Substitution an der BS34 Struktur bevorzugt $s_4 = \frac{3}{2}$ noch deutlicher, mit 7 kcal/mol.

Tabelle 4-4: Energien verschiedener Spinzustände (kcal/mol, PBE/B3LYP) bezogen auf $s_4 = \frac{5}{2}$ für diamagnetisch substituiertes S-OX_P⁵⁺, optimiert in BS12, BS13 und BS34^a

	$S_4 = \frac{1}{2}$	$S_4 = \frac{3}{2}$	$s_4 = \frac{5}{2}$
BS12	+3.6/+14.0	-3.5/-1.8	0.0/0.0
BS13	+12.8/+17.4	-0.7/+1.3	0.0/0.0
BS34	-2.7/+3.8	-6.9/-7.3	0.0/0.0

 ${}^{a}Fe1^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$, $Fe2^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$, $Fe3^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$, s. Text. Ohne Neuoptimierung der Struktur nach diamagnetischer Substitution.

Das heißt, die BS34-Struktur mit ihrer kürzeren Fe4–N-Bindungslänge ist an $s_4 = \frac{3}{2}$ strukturell angepasst (auf PBE-Level ist selbst $s_4 = \frac{1}{2}$ gegenüber $s_4 = \frac{5}{2}$ bevorzugt). Das starke, asymmetrische Ligandenfeld an Fe4, gebildet durch den harten Amidliganden (und das Carboxylat), erklärt qualitativ, weshalb die verschiedenen Spinzustände an diesem Zentrum energetisch wenig differenziert sind. Natürlich bestehen zwischen dem lokalen Spin an Fe4 Austauschkopplungen zu den anderen Spinzentren, was ebenfalls einen Einfluss auf den lokalen Spinzustand haben dürfte. Obwohl damit die einzelnen Faktoren, die den lokalen Spin an Fe4 bestimmen, schwer zu entwirren sind, können wir dennoch festhalten, dass ein Spin-Crossover an Fe4 energetisch möglich ist. Versuchshalber wurde S-OX_P⁵⁺ auch mit einem lokalen $s_4 = \frac{1}{2}$ (ohne diamagnetische Substitution) optimiert. Die erhaltene Struktur stimmt allerdings schlecht mit kristallographischen Daten überein, denn Fe4 weist nun quadratisch-pyramidale Fünffach-Koordination auf, mit Bindung von Cys19 an Fe4 (Bindungslänge 2.29 Å) und einem terminalen Cysteinat-Liganden (Cys20) in apikaler Position.

Im Vergleich mit den verfügbaren Kristallstrukturen (und Optimierungen in Zuständen BS12 oder BS13) sind die Bindungslängen zu Fe4 auch für BS24 und BS34 zu klein. Auskunft über den Spin von Fe4 gibt außerdem die in ¹⁴N-HYSCORE-¹⁴⁶ bzw. ENDOR-Experimenten¹³⁵ bestimmte Hyperfeinkopplung für das Amid von Cys20, welches in S-OX an Fe4 bindet. Mit $s_4 = \frac{1}{2}$ oder $s_4 = \frac{3}{2}$ würde jedes mögliche Spinkopplungsschema für den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand eine viel zu geringe Spindichte an Fe4 vorhersagen, um die starke Kopplung zum ¹⁴N-Kernspin zu erklären.

4.4.3 Mößbauer-Parameter des S-OX-Clusters

4.4.3.1 Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen

Mit Blick auf den fehlenden Konsens^{121,122,128–130} bezüglich der Interpretationen der MB-Parameter von S-OX, wollen wir sie nun rechnerisch neu untersuchen.

Nachdem die obige Diskussion BS14, BS23, BS24 oder BS34 ausschließen konnte, verbleiben noch sechs DFT-Modelle: $S-OX_{D-H}^{5+}$, $S-OX_D^{5+}$ und $S-OX_P^{5+}$, jeweils in BS12 oder BS13. Berechnete MB-Parameter sind in Tabelle 4-5 ($S-OX_P^{5+}$) bzw. Tabelle 4-6 ($S-OX_D^{5+}$) angegeben (Daten für $S-OX_{D-H}^{5+}$ sind sehr ähnlich zu $S-OX_D^{5+}$ und in Tabelle S17 in Lit. 14 gegeben). Weil die BS34-Spinkonfiguration in einer früheren Arbeit favorisiert worden ist (Modell $Ox2_24^{128}$) haben wir sie ebenfalls explizit untersucht.

Fe1, Fe2, und Fe3 haben für die Orbitalkonfigurations-Partner BS12 und BS34 jeweils sehr ähnliche δ und ΔE_{Q} . Der elektrische Feldgradient (EFG) am Fe4-Kern unterscheidet sich zwischen BS12 ($s_4 = \frac{5}{2}$) und BS34 ($s_4 = \frac{3}{2}$) dagegen stark.

Nur zwei Paare, Fe1–Fe2 und Fe2–Fe3, weisen intermetallische Abstände < 2.8 Å auf (siehe Tabelle S1 in Lit. 14). Prinzipiell können also nur BS12 und BS34 von Delokalisierung im MV-Paar profitieren. Wir finden für BS12 und BS34 im MV-Paar

aber vorwiegende Lokalisierung gemäß Fe1²⁺–Fe2³⁺ (ΔE_{ϱ} und δ sind für Fe1 deutlich größer als für Fe2). Die Unterschiede sind mit PBE etwas kleiner als mit B3LYP. Dies ist im Einklang mit der Tendenz des GGA-Funktionals PBE, gegenüber dem Hybridfunktional B3LYP eine stärker delokalisierte Elektronenverteilung vorherzusagen. Für Fe1 ist ΔE_{ϱ} mit B3LYP im Vergleich zu PBE um ~1 mm·s⁻¹ größer. Vermutlich aufgrund von teilweiser Delokalisierung innerhalb des Fe1–Fe2 MV-Paars ist die relative Zunahme für BS12 und BS34 besonders groß.

		ΔE_Q	δ	n	
		ΔL_Q δ (mm \cdot s ⁻¹)(mm \cdot s ⁻¹)(+)2.450.46(+)0.700.39(+)0.600.28(-)1.000.40+1.67/+2.510.48/0.50-0.55/-0.660.37/0.35-0.41/+0.470.32/0.29-1.63/-1.660.58/0.47+2.51/+3.420.48/0.55+0.54/+0.530.32/0.30+0.66/+0.780.36/0.33-1.34/-1.260.59/0.50+1.82/+2.700.50/0.51-0.54/-0.640.41/0.40+0.37/+0.460.33/0.31	1		
	S	(+)2.45	0.46	0.5	
S-OX exp. ¹²⁸ BS12 BS13		(+)0.70	0.39	1.0	
S-OX exp		(+)0.60	0.28	0.3	
		$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0.40	0.7	
	Fe1 ²⁺	+1.67/+2.51	0.48/0.50	0.93/0.70	
BS12	Fe2 ³⁺	-0.55/-0.66	0.37/0.35	0.71/0.86	
	Fe3 ³⁺	-0.41/+0.47	0.32/0.29	0.89/0.95	
	Fe4 ³⁺	-1.63/-1.66	0.58/0.47	0.39/0.20	
	Fe1 ²⁺	+2.51/+3.42	0.48/0.55	0.21/0.35	
D012	Fe2 ³⁺	+0.54/+0.53	0.32/0.30	0.42/0.57	
B813	Fe3 ³⁺	+0.66/+0.78	0.36/0.33	0.87/0.66	
	Fe4 ³⁺	-1.34/-1.26	0.59/0.50	0.85/0.85	
S-OX exp. ¹²⁸ BS12 BS13 BS34	Fe1 ²⁺	+1.82/+2.70	0.50/0.51	0.69/0.50	
	Fe2 ³⁺	-0.54/-0.64	0.41/0.40	0.16/0.64	
	Fe3 ³⁺	+0.37/+0.46	0.33/0.31	0.78/0.68	
	Fe4 ³⁺	+2.51/+2.89	0.53/0.51	0.25/0.19	

Tabelle 4-5: Mößbauer-Parameter für Modell S-OX_P⁵⁺, berechnet für verschiedene BS-Zustände auf PBE/EPRB- bzw. B3LYP/EPRB-Level. Es wird mit den experimentellen Daten verglichen^a

^aPBE/EPRB//PBE/lacv3p**- und B3LYP/EPRB//PBE/lacv3p**-Ergebnisse. Angegebene Fe-Oxidationszustände wurden auf Grundlage der { ΔE_Q } und { δ } bestimmt.

		ΔE_Q	δ	n
		$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$(mm \cdot s^{-1})$	η
	S	(+)2.45	0.46	0.5
C OV ¹²⁸		(+)0.70	0.39	1.0
S-OX exp.		(+)0.60	0.28	0.3
		(-)1.00	0.40	0.7
	Fe1 ²⁺	-1.56/+2.63	0.48/0.49	0.98/0.74
BS12	Fe2 ³⁺	-0.60/+0.67	0.39/0.36	0.65/0.90
	Fe3 ³⁺	+0.43/+0.50	0.32/0.29	0.76/0.62
	Fe4 ³⁺	-1.58/-1.78	0.33/0.28	0.70/0.83
	Fe1 ²⁺	+2.04/+3.10	0.44/0.50	0.42/0.46
DC12	Fe2 ³⁺	+0.49/+0.60	0.35/0.31	0.33/0.21
B813	Fe3 ³⁺	+0.64/+0.77	0.33/0.29	0.83/0.59
	Fe4 ³⁺	+1.50/+1.69	0.38/0.31	0.79/0.68
	Fe1 ²⁺	+1.66/+2.66	0.51/0.51	0.92/0.56
S-OX exp. ¹²⁸	Fe2 ³⁺	-0.58/+0.60	0.41/0.37	0.81/0.88
	Fe3 ³⁺	+0.38/+0.52	0.32/0.29	0.76/0.39
	Fe4 ³⁺	+2.05/+2.85	0.29/0.31	0.11/0.12

Tabelle 4-6: Mößbauer-Parameter für Modell S-OX_D⁵⁺, berechnet für verschiedene BS-Zustände auf PBE/EPRB- bzw. B3LYP/EPRB-Level. Es wird mit den experimentellen Daten verglichen^a

^aPBE/EPRB//PBE/lacv3p**- und B3LYP/EPRB//PBE/lacv3p**-Ergebnisse. Angegebene Fe-Oxidationszustände wurden auf Grundlage der { ΔE_Q } und { δ } bestimmt.

In einer sorgfältigen DFT-Kalibrierungs-Studie hatten Lippard und Mitarbeiter¹¹⁰ gefunden, dass Quadrupolaufspaltungen im Bereich $\Delta E_{\varrho} > 2.0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ mit B3LYP überschätzt werden, B3LYP ansonsten im Vergleich zu anderen Funktionalen zur Berechnung von δ und ΔE_{ϱ} aber gut geeignet ist.

Wenn der Beitrag des exakten Austauschs von 0% (PBE) über 5% und 10% auf 20% (B3LYP) angehoben wird, nimmt die Quadrupolaufspaltung monoton zu (Tabelle S24 in Lit. 14). Der größte Wert (für Fe1) steigt von +2.51 mm·s⁻¹ mit PBE auf +3.42 mm·s⁻¹ mit B3LYP. Die übrigen (kleineren) ΔE_Q ändern sich verhältnismäßig wenig.

Aufgrund der offenbar systematischen Überschätzung der größten ΔE_Q durch B3LYP,¹¹⁰ welche sich für den RED-Cluster noch deutlicher auswirkt (s.u.), bevorzugen wir die PBE-Ergebnisse und gelangen so zu einer Präferenz für BS13. BS34 S-OX_P⁵⁺ liefert ähnlich gute { ΔE_Q } wie das entsprechende, von Pandelia et al.¹²⁸ bevorzugte Modell Ox2_24, kann jedoch ausgeschlossen werden, denn in BS34 liegt Fe4 in einem intermediären Spinzustand vor, $s_4 = \frac{3}{2}$ (s. Abschnitt 4.4.2).

Auf PBE/EPRB-Level stimmen unsere berechneten Parameter (insbesondere { ΔE_Q }) für Modell BS13 S-OX_P⁵⁺ gut mit experimentellen Daten überein (s. Tabelle 4-5). Wir identifizieren Fe1 als Zentrum "S"; Fe4 hat die zweitgrößte Quadrupolaufspaltung (berechnet: $\Delta E_Q = -1.34 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, experimentell: $\Delta E_Q = -1.00 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). DFT-Rechnungen und Spektrensimulationen erlauben praktisch keine verlässliche Unterscheidung zwischen den sehr ähnlichen Fe2 und Fe3, aber eine Zuordnung von Fe2 und Fe3 zu den Zentren mit $\Delta E_Q = (+)0.70 \text{ bzw}$. $\Delta E_Q = (+)0.60 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ führt zu korrekter Übereinstimmung mit den Vorzeichen der experimentellen { A_{iso} } (vgl. Tabelle 4-7). Allerdings mussten wir auf diese Vorzeichen nicht zurückgreifen, um BS13 als die am besten geeignete Spinkonfiguration zu ermitteln. Dies ist ein entscheidender Punkt, denn unsere im folgenden Abschnitt präsentierten Ergebnisse legen eine Neubewertung der ⁵⁷Fe-Hyperfeinkopplungen nahe, sodass die simulierten { A_{iso} } möglicherweise nicht verlässlich sind.

Unterschiede zwischen MB-Parametern für S- $OX_P^{5^+}$ und S- $OX_D^{5^+}$ (bzw. S- $OX_{D-H}^{5^+}$) sind gering und betreffen hauptsächlich Fe1 und Fe4: Bei der formalen Transformation S- $OX_D^{5^+} \rightarrow S-OX_P^{5^+}$ koordiniert Glu76 an Fe4 (s. Abbildung 4-2) und Cys19 nimmt eine verbrückende Stellung zwischen Fe1 und Fe4 ein. Die "distalen" Modelle S- $OX_{D-H}^{5^+}$ und S- $OX_D^{5^+}$ liefern insgesamt etwas besser passende Isomerieverschiebungen (vor allem für Fe4), unterschätzen andererseits aber die Quadrupolaufspaltung von Fe1 (Zentrum "S").

4.4.3.2 Hyperfeinkopplungen

Die ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur der magnetischen Mößbauer-Spektren der H₂-reduzierten bzw. superoxidierten *Aa*-MBH ist mit koaxialen HFC-Tensoren simuliert worden.¹²⁸ Tabelle 4-7 reproduziert Daten aus Lit. 128.

	$\Delta E_{\mathcal{Q}}$ $(\mathbf{mm} \cdot \mathbf{s}^{-1})^{\mathbf{b}}$	A _{iso}	$T_{_{XX}}$	T_{yy}	T_{zz}
	S , +2.60	+19.3	-2.8 ^d	+1.4 ^d	+1.4 ^d
DED	+0.84	-34.5	+13.8	-6.9	-6.9
RED	F , +1.52	$\pm 43.2^{c}$	∓1.8	± 0.9	± 0.9
	+1.23	∓27.6 ^c	± 6.9	∓2.8	∓8.3
	S , (+)2.45	+25.7	-18.6	+16.2	+2.4
C OV	(+)0.70	-47.9	+35.1	-22.5	-12.7
5-0X	(+)0.60	+33.4	-5.8	+1.5	+4.4
	(-)1.00	-33.6	+10.1	+15.7	-25.8

Tabelle 4-7: Simulierte ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren (in MHz^a) für die Zustände RED und S-OX des proximalen Clusters aus *Aa*-MBH^b

^a Die in Lit. 128 gegebenen Werte in Tesla wurden durch 0.724 geteilt, um in Einheiten von MHz umzurechnen. ^bEffektive HFC-Tensoren werden aufgeteilt in eine isotrope Komponente A_{iso} und einen anisotropen symmetrischen spurlosen Anteil $[T_{xx}, T_{yy}, T_{zz} = -(T_{xx} + T_{yy})]$. ^bVorzeichen der { ΔE_Q } für S-OX sind nicht vollständig bestimmt, s. Fußnote zu Tabelle 4-1. ^cFür die Zweideutigkeit bzgl. des Vorzeichens, s. Fußnote zu Tabelle 4-1. ^dFür dieses Zentrum (Fe1) beziehen sich die Werte [T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}] auf ein anderes Achsensystem als für die anderen Zentren im Zustand RED, s. Lit. 128. Da der Tensor für Fe1 näherungsweise isotrop ist (überraschend für ein Fe²⁺-Ion, s. Text), spielt die Drehung des Achsensystems jedoch kaum eine Rolle.

Für S-OX erscheint äußerst seltsam, dass die beiden Zentren mit $|\Delta E_{\varrho}| = 1.00 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und $|\Delta E_{\varrho}| = 0.70 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ – es handelt sich, wie unsere Rechnungen zeigen, um Fe³⁺-Ionen – extrem große Hyperfein-Anisotropie aufweisen. Die berechneten HFC-Tensoren besitzen keine vergleichbar großen anisotropen Anteile. Als Erklärung könnte die Gültigkeit des Strong-Exchange-Limits in Frage gestellt werden; *S*-Mixing (s. Abschnitt 2.2.2) durch lokale ZFS (hier vernachlässigt) könnte die effektive Hyperfein-Anisotropie beeinflussen. Allerdings stimmen bei Spinprojektion im Strong-Exchange-Limit die berechneten Eigenwerte der ¹⁴N-HFC-Tensoren des Atoms N20 (vgl. Abbildung 4-2) sehr gut mit ENDOR-Daten überein.^{149,135} Für Modell BS13 S-OX_P⁵⁺ erhalten wir für die Verhältnisse zwischen den drei Eigenwerten des anisotropen (dipolaren) Anteils des ¹⁴N-HFC-Tensors [T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}] und der isotropen Komponente A_{iso} die Werte $[T_{xx} / A_{iso}, T_{yy} / A_{iso}, T_{zz} / A_{iso}] = [-0.22, 0.00, +0.22]$ (PBE/EPRB) bzw. [-0.19, -0.04, +0.20] (B3LYP/EPRB). Die ENDOR-Experimente liefern [-0.22, -0.03, +0.25]. Diese gute Übereinstimmung legt nahe, dass Spinprojektion im Strong-Exchange-Limit für S-OX gerechtfertigt ist.^[25] Somit sind starke Zweifel an den simulierten, untypisch großen ⁵⁷Fe-Hyperfeinanisotropien angebracht.

Um effektive ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren zu berechnen, benötigen wir die Spinprojektionskoeffizienten der Fe-Zentren. Aufgrund des lokalisierten Charakters des MV-Paars von BS13 ist das Kopplungsschema für den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand nicht eindeutig festgelegt. Magnetochemische Überlegungen zur Clusterstruktur sprechen für ein Schema $|S_{23} = 0, S_{14} = \frac{1}{2}, S = \frac{1}{2}\rangle$,¹⁴ mit einem diamagnetischen Paar stark antiferromagnetisch gekoppelter Fe³⁺-Zentren ($c_2 = c_3 = 0$). Die Simulation der experimentellen Daten ergab hingegen, dass alle vier Fe-Zentren zur Hyperfeinstruktur der Spektren beitragen.¹²⁸

Die Projektionskoeffizienten haben wir hier durch numerische Diagonalisierung des Heisenberg + Doppelaustausch-Hamiltonoperators berechnet (Details sind im Begleitmaterial zu Lit. 14 gegeben). Die Kopplungskonstanten $\{J\}$ wurden aus den DFT-Energien acht verschiedener Spinkonfigurationen bestimmt (s. Abschnitt 3.2.1).^[26] Der Doppelaustausch, der für ein MV-Paar den Zustand maximaler Multiplizität begünstigt $(s_{MV} = \frac{9}{2})$, und in FeS-Clustern der meist antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung entgegenwirkt, hat hier nur geringe Auswirkungen, denn die $\mathrm{Fe1}^{2+}$ Zentren und $Fe2^{3+}$ des **MV-Paars** haben verschiedene sehr Koordinationsumgebungen, was Lokalisierung begünstigt. In der Lösung des überbestimmten Gleichungssystems (s. Abschnitt 3.2.1) hängt nur J_{12} vom unbekannten Parameter B für die partielle Valenzdelokalisierung zwischen Fe1 und Fe2 ab, wobei J_{12} die Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Zentren Fe1²⁺ (s=2) und Fe2³⁺ $(s=\frac{5}{2})$ parametrisiert. Über einen vernünftigen Bereich für *B* sagt

^[25] Es muss aber beachtet werden, dass die Orientierung des HFC-Tensors experimentell bisher nicht bestimmt werden konnte.

^[26] Die entsprechenden Einzelpunktrechnungen wurden an der BS13 S-OX_P⁵⁺ PBE-Struktur durchgeführt.

unser Modell korrekt einen Grundzustand mit $S = \frac{1}{2}$ voraus. Die größten Projektionskoeffizienten, c_1 und c_4 , sind näherungsweise unabhängig von *B*. Eine stärkere relative Abhängigkeit von *B* zeigen c_2 und c_3 , welche aber in jedem Fall klein sind (im Gegensatz zu früheren Annahmen^{121,127,128}). Wir schätzen, dass folgender Satz eine vernünftige Beschreibung abgibt: $c_1 = -1.16$, $c_2 = 0.15$, $c_3 = -0.25$ und $c_4 = 2.28$. In dieser Hinsicht stellt $|S_{23} = 0, S_{14} = \frac{1}{2}, S = \frac{1}{2}\rangle$ tatsächlich ein ziemlich realistisches Kopplungsschema dar.

Tabelle 4-8: Isotrope Komponenten A_{iso} und Eigenwerte T_{qq} des spurlosen symmetrischen (anisotropen) Anteils der effektiven ⁵⁷Fe- und ¹⁴N-HFC-Tensoren (alle Werte in MHz), berechnet für Modell BS13 S- OX_P^{5+} auf PBE/EPRB-Level. Der Spinprojektion zugrunde liegen Projektionskoeffizienten $c_1 = -1.16$, $c_2 = 0.15$, $c_3 = -0.25$ und $c_4 = 2.28$

		$A_{\rm iso}^{\ \ a}$	$A_{\rm iso}^{\ \ b}$	$T_{xx}^{\ \ c}$	T_{yy}	T_{zz}
BS13 S-OX _P ⁵⁺	Fe1 ²⁺	+12.5	I	-8.3	+1.5	+6.8
	Fe2 ³⁺	-2.3	-2.9	-0.3	-0.1	+0.4
	Fe3 ³⁺	+4.3	+5.0	-0.5	+0.1	+0.4
	Fe4 ³⁺	-49.7	-54.5	-4.7	-2.6	+7.2
	N _{C20}	+16.0	-	-3.5	+0.1	+3.5
¹⁴ N exp.	N _{C20} ^{ENDOR}	+14.6	-3.2	-0.5	+3.6	
	N _{C20} ^{HYSCORE}	+13.0	-1.5	-1.5	+3.0	

^aSpinprojizierte DFT-Resultate (PBE/EPRB), semiempirisch skaliert (s. Abschnitt 4.3). ^bSemiempirische Ergebnisse für Fe^{2.5+} und Fe³⁺ leiten sich von berechneten 3*d*-Spinpopulationen ab, s. Lit. 14. ^cDie berechneten HFC-Tensoren haben unterschiedliche Hauptachsensysteme, die Komponenten T_{qq} sind der Größe nach geordnet.

Für Fe1 (das wir als Zentrum S identifizieren) würde gute Übereinstimmung mit dem Experiment $c_1 \approx -2.5$ erfordern, was ungefähr doppelt so groß ist wie unsere Abschätzung von $c_1 \approx -1.2$. Die berechneten Anisotropien der übrigen Zentren sind

sehr verschieden von den simulierten Werten, erscheinen im Vergleich mit Literaturdaten für Fe³⁺-Zentren ähnlicher Systemen^{150,151} aber durchaus typisch. Die sehr gute Übereinstimmung für die ¹⁴N-HFC spricht dafür, dass das Strong-Exchange-Limit in guter Näherung gültig ist. Weil DFT-Rechnungen außerdem recht verlässliche Vorhersagen über anisotrope HFC-Beiträge liefern und die beiden alternativen Wege zur Berechnung der isotropen ⁵⁷Fe-HFCs gut übereinstimmen, erscheint eine Neubewertung der experimentellen Tensoren angeraten, vor allem im Hinblick auf die Eindeutigkeit der Spektrensimulation.

4.4.4 Mößbauer-Parameter des RED-Clusters

4.4.4.1 Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen

Die Interpretation der Berechnungen wird durch Betrachtung der Molekülstruktur erleichtert (s. Abbildung 4-1). Nur die intermetallischen Abstände Fe3–Fe4 und Fe1– Fe3 sind wesentlich größer als 2.8 Å^{120,127} ($r_{\text{Fe1-Fe3}} \approx 3.6$ Å, $r_{\text{Fe3-Fe4}} \approx 4.0$ Å). Die erwartete Lokalisierung im MV-Paar nach Fe3³⁺–Fe4²⁺ für BS12 bzw. Fe1²⁺–Fe3³⁺ für BS24, zeigt sich in den ΔE_{ϱ} und δ , die für die beiden Zentren der jeweiligen Paare sehr unterschiedlich sind (Tabelle 4-9). Obwohl in BS34 prinzipiell Delokalisierung möglich wäre, finden wir überwiegende Lokalisierung nach Fe1²⁺–Fe2³⁺. Zusammen deuten diese Beobachtungen darauf hin, dass Fe1 und Fe4 im Oxidationszustand +2 vorliegen.

BS14 zeigt gewisse Delokalisierung im Fe2–Fe3 MV-Paar, allerdings mit hauptsächlichem Fe2³⁺–Fe3²⁺ Charakter. BS13 und BS24 haben eher lokalisierte Paare, Fe2³⁺–Fe4²⁺ bzw. Fe1²⁺–Fe4³⁺. Aus diesen Vorüberlegungen geht Fe2 bereits als wahrscheinliches Fe³⁺-Zentrum hervor (experimentell $\Delta E_Q = +0.84 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$).

Die PBE-Ergebnisse zeigen, dass BS13 ähnlich gut zur Beschreibung der experimentellen Daten geeignet ist wie das in Lit. 128 favorisierte Modell Red2_24 (Spinkonfiguration entspricht hier BS34). Ein wesentlicher Unterschied besteht aber bezüglich der Identität der spektroskopischen Zentren: Die für Red2_24 abgeleitete Zuordnung Fe3 = S und Fe1 = F ist für BS13 RED_D³⁺ vertauscht. Wir ziehen RED_D³⁺ wegen der großen Ähnlichkeit zur verfügbaren Kristallstruktur vor. Von dieser unterscheidet sich Red2_24 dramatisch: Eine kovalente Fe-Cysteinat-Bindung ist gebrochen und die Clusterstruktur stark verzerrt.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

Tabelle 4-9: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Mößbauer-Parameter (RED _D ³⁺ , in aller	1
sechs BS-Zuständen) ^a	

	Zentrum	$\Delta E_Q (\mathrm{mm}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	$\delta (\mathrm{mm}\cdot\mathrm{s}^{-1})$	η
	S	+2.60	0.50	0.1
DED 128		S $+2.60$ 0.50 0.1 S $+2.60$ 0.50 0.1 $+0.84$ 0.42 0.3 F $+1.52$ 0.71 0.3 $+1.23$ 0.44 0.9 21^{2+} $+1.87/+2.89$ $0.56/0.65$ $0.40/0.29$ 22^{2+} $+1.14/+2.48$ $0.41/0.54$ $0.89/0.88$ 23^{3+} $-0.38/-0.66$ $0.43/0.38$ $0.39/0.75$ 24^{2+} $+2.04/+3.12$ $0.61/0.68$ $0.62/0.40$ 21^{2+} $+2.00/+3.11$ $0.51/0.57$ $0.32/0.29$ 23^{3+} $+0.92/+0.79$ $0.43/0.42$ $0.76/0.38$ 32^{2+} $+1.77/-3.01$ $0.53/0.66$ $0.59/0.90$ 24^{2+} $+1.27/+2.23$ $0.55/0.59$ $0.98/0.34$ 21^{2+} $+1.50/+2.94$ $0.53/0.59$ $0.45/0.22$ 22^{3+} $+0.70/+1.16$ $0.42/0.46$ $0.18/0.34$ 23^{2+} $+1.26/+1.58$ $0.48/0.51$ $0.64/0.38$ 24^{2+} $-1.34/+3.02$ $0.60/0.68$ $0.90/0.25$ 21^{2+} $+1.28/+1.63$ $0.51/0.52$ $0.35/0.19$ 22^{2+} $+1.07/+2.99$ $0.47/0.59$ $0.46/0.54$ 23^{2+} $+0.81/-1.09$ $0.55/0.52$ $0.35/0.19$ 21^{2+} $+1.86/+3.14$ $0.53/0.61$ $0.30/0.63$ 24^{3+} $-0.57/-0.83$ $0.43/0.38$ $0.99/0.50$ 44^{2+} $+1.20/+2.97$ $0.64/0.71$ $0.11/0.18$		
RED exp. ²²⁵	F	+1.52	0.71	0.3
		+1.23	0.44	0.9
	Fe1 ²⁺	+1.87/+2.89	0.56/0.65	0.40/0.29
DC12	Fe2 ²⁺	+1.14/+2.48	0.41/0.54	0.89/0.88
BS12	Fe3 ³⁺	-0.38/-0.66	0.43/0.38	0.39/0.75
	Fe4 ²⁺	+2.04/+3.12	0.61/0.68	0.62/0.40
	Fe1 ²⁺	+2.00/+3.11	0.51/0.57	0.32/0.29
DC12	Fe2 ³⁺	+0.92/+0.79	0.43/0.42	0.76/0.38
B813	Fe3 ²⁺	+1.77/-3.01	0.53/0.66	0.59/0.90
	Fe4 ²⁺	+1.27/+2.23	0.55/0.59	0.98/0.34
	Fe1 ²⁺	+1.50/+2.94	0.53/0.59	0.45/0.22
DC14	Fe2 ³⁺	+0.70/+1.16	0.42/0.46	0.18/0.34
BS14	Fe3 ²⁺	+1.26/+1.58	0.48/0.51	0.64/0.38
	Fe4 ²⁺	-1.34/+3.02	0.60/0.68	0.90/0.25
	Fe1 ²⁺	+1.38/+1.63	0.51/0.52	0.66/0.98
DG22	Fe2 ²⁺	+1.07/+2.99	0.47/0.59	0.46/0.54
B823	Fe3 ²⁺	+0.72/+2.86	0.53/0.61	0.30/0.63
	Fe4 ³⁺	-0.81/-1.09	0.55/0.52	0.35/0.19
	Fe1 ²⁺	+1.86/+3.14	0.53/0.61	0.07/0.14
DC24	Fe2 ²⁺	+0.88/+2.67	0.44/0.54	0.60/0.98
В834	Fe3 ³⁺	-0.57/-0.83	0.43/0.38	0.99/0.50
	Fe4 ²⁺	+1.20/+2.97	0.64/0.71	0.11/0.18

^aPBE/B3LYP-Daten (EPRB-Basissatz, berechnet an PBE/lacv3p**-Strukturen).

Die B3LYP-Ergebnisse (Tabelle S12 in Lit. 14) sind wieder mit Vorbehalt zu betrachten: Es werden jeweils zwei $|\Delta E_O|$ nahe 3.0 mm \cdot s⁻¹ vorausgesagt.

Mit PBE hat das $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ -Paar die kleinsten Quadrupolaufspaltungen, vor allem für BS23 und BS24. Größere Werte ergeben sich für BS13 und BS34, denn hier ist der Abstand zwischen den Zentren des $Fe^{2+}-Fe^{2+}$ -Paars größer. Für die Differenz zwischen den beiden größten $|\Delta E_{Q}|$ (Zentren S und F) erhalten wir jeweils ~0.3 mm·s⁻¹. Die gefitteten Signale S und F sind hingegen deutlich stärker differenziert, die $|\Delta E_{Q}|$ unterscheiden sich um 1.08 mm·s⁻¹. Trotz dieser Abweichung erscheint Modell BS13 RED_D³⁺ im Rahmen der Genauigkeit von Simulationen und Berechnungen insgesamt am besten geeignet zur Beschreibung des RED-Zustands des Clusters.

4.4.4.2 Hyperfeinkopplungen

In BS13 gibt es erhebliche Delokalisierung im Fe2–Fe4 MV-Paar (mit leicht überwiegendem Fe³⁺-Charakter an Fe2). Daher erscheint ein Kopplungsschema gerechtfertigt, in dem die Zentren des MV-Paars parallelen Spin haben, $|s_{MV} = \frac{9}{2}, s_{2+/2+} = 4, S = \frac{1}{2}\rangle$. Dieses Schema liefert Projektionskoeffizienten von $c_1 = c_3 = -\frac{4}{3}$ und $c_2 = c_4 = \frac{11}{6}$. Da die intrinsische Hyperfeinkopplung von High-Spin-⁵⁷Fe³⁺- und ⁵⁷Fe²⁺-Zentren immer negativ ist,¹⁵² ergibt Multiplikation mit den Projektionskoeffizienten die Vorzeichen {+, -, +, -} für die effektive isotrope ⁵⁷Fe-Hyperfeinkopplung.

Experimentell bestimmte Hyperfeintensoren sind wieder mit Vorsicht zu betrachten: Die Hyperfein-Anisotropien von Zentrum S und – in noch dramatischerer Weise – Zentrum F sind außergewöhnlich klein für Fe²⁺-Ionen in FeS-Clustern. Vergleiche mit Mößbauer- und ENDOR-Daten für den [4Fe-4S]⁺-Cluster aus Ferredoxin¹⁵³ und Aconitase^{154,155} zeigen, dass Fe²⁺-Ionen in der Regel deutlich größere Hyperfeinanisotropie aufweist. In Tabelle 4-10 geben wir die Eigenwerte der berechneten ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren an, um die intrinsisch relativ große (und empirisch übliche) Hyperfeinanisotropie der "ferrous" Zentren S (Fe1) und F (Fe3) zu illustrieren. Der in Tabelle 4-10 vorgeschlagene Satz von HFCs könnte zukünftigen Simulationen der ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur in magnetischen Mößbauer- oder ENDOR-Spektren zur Orientierung dienen.

Tabelle 4-10: Isotrope Komponenten A_{iso} und Eigenwerte T_{qq} des spurlosen symmetrischen Anteils	der
effektiven $^{57}\mbox{Fe-HFC-Tensoren}$ für $\mbox{RED}_{\mbox{D}}^{3+}\mbox{,}$ berechnet auf PBE/EPRB-Level im Zustand BS13.	Der
Spinprojektion zugrunde liegt das Kopplungsschema $\left s_{MV} = \frac{9}{2}, s_{2+/2+} = 4, S = \frac{1}{2}\right\rangle$	

Zentrum	A_{iso}^{a}	A_{iso}^{b}	$\left[T_{xx}, T_{yy}, T_{zz}\right]^{c}$
Fe1 ²⁺	+12.5	N.A.	[-9.3, +2.1, +7.1]
Fe2 ^{2.5+}	-36.6	-43.0	[-3.5, -0.2, +3.7]
Fe3 ²⁺	+22.9	N.A.	[-9.7, +3.3, +6.4]
Fe4 ^{2.5+}	-36.8	-44.2	[-4.8, 0.0, +4.8]

^aSpinprojizierte DFT-Ergebnisse (PBE/EPRB), semiempirisch skaliert (s. Abschnitt 4.3). ^bSemiempirische Resultate für die Fe^{2.5+} Zentren (aus 3*d*-Spinpopulationen berechnet¹⁴). ^cDie Hauptachsensysteme der verschiedenen HFC-Tensoren sind verschieden, Komponenten T_{qq} sind nach aufsteigender Größe geordnet.

Wir bemerken am Rande, dass frühere DFT-Berechnungen¹²⁸ die { A_{iso} } für RED und S-OX deutlich überschätzt hatten. Bezüglich der verwendeten Spinprojektionskoeffizienten sind die Angaben in Lit. 128 unklar. Es ist allerdings nicht möglich, ein Kopplungsschema für den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand so zu konstruieren, dass die extrem großen { A_{iso} } aus Lit. 128 erreicht werden könnten (für S-OX und RED wurde dort für mehrere Zentren $|A_{iso}| \approx 60$ MHz vorhergesagt). Die berichteten anisotropen Komponenten der HFC-Tensoren (Tabelle S15 in Lit. 128) sind ebenfalls extrem groß.

4.5 ZUSAMMENFASSUNG

Unsere Broken-Symmetry DFT-Berechnungen von ⁵⁷Fe-Mößbauer-Parametern (Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen) liefern für den proximalen [4Fe-3S]-Cluster der MBH gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten, sowohl für die superoxidierte als auch für die reduzierte Form des Clusters. Eine kurze Zusammenfassung unserer Ergebnisse zu den wichtigsten Merkmalen der elektronischen Struktur ist in Abbildung 4-4 dargestellt.



Abbildung 4-4: Zusammenfassung der wichtigsten Eigenschaften der elektronischen Struktur (Fe-Oxidationszustände und Spinkopplung) des proximalen Clusters der MBH in Redoxzuständen S-OX und RED. Die Zuordnung zwischen "spektroskopischen" Metallzentren und "strukturellen" Zentren wird durch die ΔE_{ϱ} -Werte spezifiziert, vgl. Tabelle 4-1, Tabelle 4-5 (BS13 S-OX_P⁵⁺) und Tabelle 4-9 (BS13 RED_D³⁺). Betrag und Vorzeichen der Spinprojektionskoeffizienten c_i sind durch Pfeile \uparrow und \downarrow dargestellt (die Skalierung der Vektoren ist für S-OX und RED dieselbe). Adaptiert aus Lit. 14 (Copyright American Chemical Society 2015).

Anhand von Mößbauer-Spektroskopie allein kann gegenwärtig nicht verlässlich auf den Bindungsmodus und Protonierungszustand von Glu76 geschlossen werden. Allerdings lösen die vorliegenden Berechnungen eine Kontroverse über die Zuordnung von Signalen zu spezifischen Ionen im S-OX-Cluster auf: Die Zuordnung von Volbeda et al.¹²¹ kann eindeutig verfestigt werden, während die von Pandelia et al.¹²⁸ vorgeschlagene Deutung verworfen werden muss.

Unser Clustermodell RED_{D}^{3+} stimmt besser mit Röntgenstrukturdaten (für *Re*-MBH) überein als das in Lit. 128 vorgeschlagene Modell. Obwohl die Berechnungen etwas weniger gut zu den spektroskopischen Daten passen als für S-OX, unterstützen sie doch die Gültigkeit unseres Modells, einschließlich der Zuordnung der Signale.

Die Ergebnisse legen nahe, dass Fe2 sowohl in RED als auch in S-OX im Oxidationszustand Fe³⁺ vorliegt und Fe4 bei der (Super-)Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ oxidiert wird (Fe1 bleibt Fe²⁺). Das "spezielle" Signal S, das herausstechendste Merkmal der Spektren in allen drei Redoxzuständen ($\Delta E_Q^{exp} = \pm 2.24 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ für den diamagnetischen oxidierten Zustand, OX), wäre demnach jeweils demselben Zentrum, nämlich Fe1, zuzuordnen. Um zu dieser Vermutung zu gelangen, mussten wir nicht auf Simulationen der Hyperfeinstruktur zurückzugreifen.

Interessanterweise bilden je zwei BS-Zustände Orbitalkonfigurations-Partner. In einigen Spinkonfigurationen hat Fe4 intermediären Spin $(s_4 = \frac{3}{2})$. Obwohl die spektroskopisch nachgewiesene S-OX-Spezies eindeutig $s_4 = \frac{5}{2}$ Charakter besitzt, könnte sich ein $s_4 = \frac{5}{2} \rightarrow s_4 = \frac{3}{2}$ Spin-Crossover unter bestimmten Bedingungen bemerkbar machen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass dies sogar von Bedeutung für die Funktion des Enzyms oder dessen Sauerstofftoleranz ist.

⁵⁷Fe-Hyperfeinanisotropien aus Spektrensimulationen erscheinen sehr groß. Unsere Ergebnisse sind in besserem Einklang mit typischen Literaturwerten für ähnliche Systeme. Die berechneten Austauschkopplungen zeigen, dass ein Fe³⁺–Fe³⁺-Paar stark antiferromagnetisch gekoppelt ist, also diamagnetischen Charakter hat. Die beteiligten Zentren (Fe2 und Fe3) weisen daher nur geringe Hyperfeinkopplung auf. Auch diese Vorhersage steht im Gegensatz zu Spektrensimulationen, erscheint aber auch unter chemischen Gesichtspunkten durchaus plausibel. Eine Neuinterpretation der magnetischen Mößbauerspektren sollte daher geprüft werden. Die vorliegenden theoretischen Ergebnisse könnten als Startpunkt für eine veränderte Anpassung vorhandener oder neuer Daten dienen.

Die biochemische Präparation eines MBH-Enzyms, dem das [Ni-Fe]-Aktivzentrum, der distale [4Fe-4S]- und der mediale [3Fe-4S]-Cluster fehlen, würde – sofern durch eine derartige Manipulation die strukturelle Integrität des proximalen Clusters gewahrt ist – eine hervorragende Grundlage für genauere spektroskopische Arbeiten bilden, denn durch Aufhebung starker Überlappungen der Mößbauer-Signale (und eventueller Überlappungen der EPR-Signale mehrerer paramagnetischer Zentren) sollte sich die Interpretation der Spektren enorm vereinfachen. Außerdem sind ⁵⁷Fe-ENDOR-Studien höchst wünschenswert. Die Verwendung der Pestre-Technik¹⁵⁶ dürfte vor allem für die verlässliche Bestimmung des absoluten Vorzeichens von ⁵⁷Fe-HFCs (und damit für die Bestimmung des Vorzeichens der Spindichte am jeweligen Fe-Zentrum) gegenüber der magnetischen Mößbauer-Spektroskopie im Vorteil sein.

Kapitel 4 Mößbauer-Parameter des proximalen Clusters Membran-gebundener Hydrogenasen

5 Quantenchemische Untersuchung des C-Clusters von NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen

NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen spielen eine zentrale Rolle im globalen Kohlenstoffzyklus. Das katalytisch aktive Zentrum ist der C-Cluster, ein [4Fe-Ni-4S]-Cluster, der in verschiedenen (Redox-)Zuständen strukturell und spektroskopisch charakterisiert worden ist. Die wertvollen Informationen, die in experimentell beobachteten Hyperfeinkopplungen (HFCs) enthalten sind, besitzen das Potential, zu einem Verständnis des weitgehend unbekannten Katalysemechnismus^{157,158} beizutragen, wurden für die Analyse der molekularen und elektronischen Struktur bisher aber nur eingeschränkt genutzt.

Hier untersuchen wir den Bindungsmodus des exogenen Hydroxid-Liganden in der katalytisch aktiven C_{red1} -Form des C-Clusters und des Inhibitors Cyanid im Addukt $C_{red1}+CN^-$ anhand von Broken-Symmetry-DFT-Rechnungen. Für eine C_{red1} -Struktur mit einem Ni,Fe-verbrückenden Hydroxid legt die berechnete ¹H-HFC durch Vergleich mit ENDOR-Daten die Orientierung des anisotropen *g*-Tensors im molekularen Achsensystem weitgehend fest. ⁵⁷Fe-Hyperfeinkopplungen und Mößbauer-Parameter unterstützen zusätzlich die Gültigkeit der Molekülstruktur der vorhergesagten Verteilung der Fe-Valenzen. Für das $C_{red1}+CN^-$ -Addukt extrahieren wir HFC-Tensoren für ¹³CN⁻ aus Berechnungen an verschiedenen Spinkonfigurationen des C-Clusters und erweitern damit die übliche Technik, die nur einen einzelnen Broken-Symmetry-

Zustand heranzieht. Obwohl Cyanid terminal an ein quadratisch-planares, diamagnetisches Ni²⁺-Ion gebunden ist, ergibt sich aus der indirekten Wechselwirkung mit den vier Fe-Spinzentren eine starke ¹³C-Kopplung, die gut mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Dieses Ergebnis bestätigt eine bekannte Kristallstruktur mit linearer Bindung des Inhibitors an Nickel.



Abbildung 5-1: Globale homodimere Struktur der monofunktionalen CODH. Die beiden gleichen Protein-Einheiten (in Magenta bzw. Türkis, mit Quasi- C_2 -Symmetrie) enthalten die Cluster C und B bzw. C' und B'. Der D-Cluster ist symmetrisch positioniert und verknüpft die Einheiten kovalent. Die Fe-, Ni- und S-Atome der Cluster sind als raumfüllende Kugeln dargestellt: Fe – orange, S – gelb, Ni – grün.

5.1 EINLEITUNG

Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen (carbon monoxide dehydrogenases, CODHs) katalysieren die reversible Oxidation von Kohlenmonoxid durch Wasser: $CO + H_2O \rightleftharpoons$ $CO_2 + 2H^+ + 2e^-$. Weil Kohlenmonoxid selbst nicht dehydrogeniert werden kann, ist der Name des Enzyms missverständlich gewählt; in systematischer Nomenklatur handelt es sich um eine CO-Oxidoreduktase.¹⁵⁹ Derzeit sind zwei grundlegend verschiedene CODH-Typen bekannt. MoCu-haltige CODHs¹⁶⁰ aus aeroben Bakterien sind mit den hier interessierenden NiFe-CODHs nicht verwandt.¹⁶¹

In anaeroben Bakterien und Archaeen sind vier verschiedene Klassen von NiFe-CODHs gefunden worden. Das monofunktionale Enzym der Klasse IV katalysiert ausschließlich die beschriebene Reaktion. Seine globale homodimere Struktur mit insgesamt fünf FeS-Clustern zeigt Abbildung 5-1. Das aktive Zentrum, der C-Cluster, enthält vier Fe-Atome und ein Ni-Atom. Dagegen sind B und D gewöhnliche würfelförmige [4Fe-4S]-Cluster:¹⁶² Der B-Cluster des jeweils anderen Monomers dient vermutlich als Shuttle für den Elektronentransport zwischen C und D, während der D-Cluster, in exponierter Lage an der Oberfläche des Proteins, den Elektronentransport zu externen Akzeptoren oder Donoren vermittelt.

Die Enzyme der Klassen I-III enthalten jeweils eine sehr ähnliche CODH-Einheit, die aber symmetrisch mit zwei ACS-Monomeren komplexiert ist (Acetyl-CoenzymA-Synthase, ACS),^{163,[27]} mit einem NiFeS-Cluster als Aktivzentrum (A-Cluster). Acetogene Organismen verbinden die Reduktion von Kohlendioxid (CODH) mit der Synthese von Acetyl-CoA. Dieses dient dann entweder dem Aufbau komplexerer Kohlenstoffverbindungen, oder seine energiereiche Thioesterbindung wird für die Phosphorylierung von ADP zu ATP genutzt.²¹ In methanogenen Organismen findet der umgekehrte Prozess statt: Die Decarbonylierung von Acetyl-CoA ist an die Oxidation von CO gekoppelt.

Am ausführlichsten spektroskopisch und biochemisch untersucht wurden CODHs aus den Organismen Carboxydothermus hydrogenoformans (Ch), Rhodospirillum rubrum (Rr), Moorella thermoacetica (Mt) und Methanosarcina barkeri (Mb). Seit 2001^{162,164} wurden die sehr ähnlichen Strukturen durch Röntgenbeugung am Einkristall bestimmt. In allen bisher veröffentlichten Strukturen binden die gleichen Aminosäure-Seitenketten ("Reste") an den C-Cluster bzw. befinden sich in dessen näherer Umgebung, sodass in Bezug auf Funktionsweise und spektroskopische Eigenschaften des C-Clusters zwischen den Spezies in erster Näherung nicht unterschieden werden muss. Je nach Präparation zeigen die Kristallstrukturen den C-Cluster mutmaßlich in verschiedenen Redoxzuständen und mit verschiedenen exogenen Liganden $(S^{2-,162} OH^{-} oder H_2O)^{165}$ CO₂,^{165,166} NCO⁻,¹⁶⁶ CN⁻,^{167,168} *n*-Butyl Isocyanid¹⁶⁹, und eventuell CO¹⁷⁰); gering aufgelöste Röntgendaten sind auch im Sinne einer Struktur ohne exogenen Liganden am C-Cluster interpretiert worden.¹⁶⁴ Im katalytischen Intermediat C_{red1}, mit wahrscheinlichen Valenzen [2Fe²⁺,(Fe^{2.5+})₂,Ni²⁺],^{171,172} ist ein Hydroxo- oder Aquo-

^[27] Läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab, bezeichnet man das Enzym als Acetyl-CoenzymA-Decarbonylase-Synthase (ACDS).

Ligand an das ausgezeichnete Fe-Zentrum koordiniert;¹⁶⁵ ein Ni,Fe-verbrückendes Sulfid¹⁶² wird mittlerweile ausgeschlossen.¹³⁴ Eine gut aufgelöste Kristallstruktur (1.36 Å) zeigt terminale Bindung des Inhibitors Cyanid an quadratisch-planar koordiniertes Ni²⁰ und wird durch neuere Experimente unterstützt.¹⁷³

Zahlreiche spektroskopische Beobachtungen geben wichtige Einblicke in Aufbau und elektronische Struktur des C-Clusters. Besonders herauszuheben sind die Identifizierung von zwei Fe²⁺-Zentren ("ferrous component II", FCII, und "ferrous component III", FCIII) mithilfe (magnetischer) Mößbauer-Spektroskopie,^{171,174} sowie ENDOR-Untersuchungen der Hyperfeinkopplung verschiedener magnetischer Kerne (¹³C, ¹⁴N, ⁵⁷Fe und ⁶¹Ni) in den paramagnetischen Redoxzuständen C_{red1} und C_{red2} und der CN⁻-inhibierten Form C_{red1}+CN⁻ (jeweils $S = \frac{1}{2}$).^{172,175}

Ein hypothetischer Mechanismus für den Katalysezyklus ist in einer BS-DFT-Arbeit von Xie und Cao entworfen worden,¹⁷⁶ aber die relativen Energien postulierter Intermediate erscheinen aufgrund der sehr geringen Spinpopulationen an den Fe-Ionen zweifelhaft (s. Table 1 in der zitierten Arbeit). Ein alternatives Szenario¹⁷⁷ mit einem Hydrid als redoxaktiver Spezies in C_{red2} widerspricht der Interpretation von Röntgenbeugungsdaten, wonach in C_{red2} , wie in C_{red1} , ein OH_x (x = 1,2) an das strukturell ausgezeichnete Fe bindet; diese Interpretation wiederum erscheint mit ENDOR-Daten¹⁷² unvereinbar. Die derzeit verfügbaren spektroskopischen und strukturellen Daten zum C_{red2} -Zustand erscheinen insgesamt zu wenig aussagekräftig bzw. widersprüchlich, um eine Grundlage für eine genauere quantenchemische Untersuchgung zu bilden, weshalb wir uns auf C_{red1} und $C_{red1}+CN^-$ beschränken.

In einer QM/MM-Studie bewerteten Amara et al.¹³⁴ Strukturmodelle für C_{red1} (und C_{red2}) anhand eines Abgleichs zwischen theoretischen und experimentellen ⁵⁷Fe-MB-Parametern. Die besonders interessanten und charakteristischen Hyperfeinkopplungen i) eines stark anisotrop gekoppelten austauschbaren Protons in C_{red1} , und ii) die eher isotrope ¹³C-HFC des CN⁻-Liganden im inhibierten $C_{red1}+CN^-$ -Addukt, wurden bisher aber nicht untersucht. Die übliche Methode der BS-DFT-Berechnung von intrinsischen HFC-Tensoren ist im Prinzip nur dann gültig, wenn ein magnetischer Kern an ein einzelnes Spinzentrum koppelt. Für die ¹H-Kopplung des OH⁻-Liganden am speziellen Fe-Zentrum trifft dies nur eingeschränkt zu, für den linear an Ni²⁺ gebundenen CN⁻- Liganden lässt der übliche Formalismus – im Gegensatz zum Experiment – gar keine Hyperfeinkopplung erwarten.

Unsere hier durchgeführten Strukturoptimierungen unterstützen für C_{red1} eine frühere theoretische Vorhersage über eine verbrückende Bindungsweise des OH⁻-Liganden. Der berechnete Tensor für die stark anisotrope ¹H-Hyperfeinkopplung ermöglicht über die abgeleitete Orientierung des *g*-Tensors auch einen Vergleich mit ⁵⁷Fe-HFCs. Für $C_{red1}+CN^-$ zeigt sich durch eine Erweiterung der etablierten Technik zur Extraktion von HFC-Tensoren aus BS-DFT-Rechnungen, dass eine Struktur, in der der CN⁻-Ligand die quadratisch-planare Koordination an Ni²⁺ komplettiert, mit ENDOR-Daten kompatibel ist.

5.2 EINZELHEITEN DER BERECHNUNGEN

5.2.1 Modellstrukturen und DFT-Methodik

C-Cluster-Modelle für Cred1 und Cred1+CN- sind aus Kristallstrukturen für Ch-CODH konstruiert worden (PDB-Codes 3B53 bzw. 3I39). Optimierungen wurden mit Jaguar 7.8¹¹² auf lacv3p**/PBE-Level durchgeführt (mit Pseudopotential an Fe¹³⁶). Semiempirische DFT-D3-Dispersionskorrekturen¹⁷⁸ wurden berücksichtigt und Solvens-Effekte mit dem Poisson-Boltzmann-Modell simuliert (mit Parametern für Methanol). Für die zunächst durchgeführte ausführliche Exploration verschiedener Optionen für Protonierungszustände verschiedener Liganden wurde auch mit dem Turbomole 6.3 Programmpaket¹¹³ auf PBE⁸⁴/def2-SVP¹⁷⁹-Level und der RI-Technik^{180,181} (RI, resolution of identity) optimiert, in verschiedenen BS-Zuständen oder im High-Spin-Zustand $(N_{\alpha} - N_{\beta} = 17)$. Dabei wurden Solvens-Effekte mit dem COSMO-Modell¹⁴² simuliert ($\varepsilon = 32.6$) und ebenfalls DFT-D3-Dispersionskorrekturen einbezogen. Die Einschränkung der Bewegungsfreiheit durch das hier (im Gegensatz zu QM/MM-Modellen) nicht explizit enthaltene Proteinrückgrat wird durch Festhalten der Positionen von a-C-Atomen der Aminosäurereste simuliert.¹⁸² Auch die O-Atome der ins Modell aufgenommenen Wassermoleküle werden in den Strukturoptimierungen auf ihren Positionen in der jeweiligen Kristallstruktur fixiert.

An ausgewählten resultierenden Strukturen wurden Einzelpunkt-Rechnungen für verschiedene Spinkonfigurationen auf B3LYP/EPRB- bzw. PBE/EPRB-Level

durchgeführt (s. Abschnitt 4.3.1) und anschließend Hyperfeintensoren mit dem MAG-Programmpaket¹⁰⁰ berechnet. Für die leichten Ligandenatome ¹H und ¹³C sind Spin-Bahn-Korrekturen vernachlässigbar. Für ⁵⁷Fe werden Fermi-Kontakt- und Pseudokontakt-Beiträge zur isotropen Kopplung separat skaliert ($f_{FC} = 1.94$, $f_{PC} = 3.61$, s. Kapitel 4 und Lit. 14). Die Berechnung von Mößbauer-Isomerieverschiebungen wurde an demselben Testsatz wie in Kapitel 4 vorgenommen.

5.2.2 Broken-Symmetry-Zustände

Wie für den proximalen Cluster der MBH (Kapitel 4) bezeichnen wir BS-Zustände nach den Nummern der Fe-Zentren mit überwiegendem β -Spin und testen zur Beschreibung von C_{red1} und C_{red1}+CN⁻ (beide mit $S = \frac{1}{2}$) die sechs möglichen Spinkonfigurationen, die die Bedingung $M = \frac{N_{\alpha} - N_{\beta}}{2} = \frac{1}{2}$ erfüllen (s. Abbildung 5-2).



Abbildung 5-2: Schematische Darstellung der BS-Zustände für den C-Cluster in Zustand C_{red1} oder $C_{red1}+CN^{-}$. Die beiden \downarrow -Zentren des Fe²⁺-Fe²⁺-Paars sind pink dargestellt. Die \uparrow -Zentren (blau) bilden für BS23, BS34 und BS24 ein lokalisiertes MV-Paar mit Fe1²⁺, für BS13, BS14 und BS12 ein delokalisiertes MV-Paar.

Für C_{red1} hatten frühere Rechnungen bereits gezeigt, dass nur Zustand BS12 mit Mößbauer-Daten kompatibel ist,¹³⁴ weshalb wir uns hier auf diese Spinkonfiguration konzentrieren. Für $C_{red1}+CN^-$ können die DFT-Strukturoptimierungen in allen sechs BS-Zuständen die Kristallstruktur ziemlich gut reproduzieren; wie für C_{red1} sind auch für $C_{red1}+CN^-$ relative Energien, MB-Parameter und berechnete Hyperfeinkopplungen mit Spinkonfiguration BS12 kompatibel (s.u.).

5.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.3.1 Cred1

5.3.1.1 Optimierte Strukturen

In der Ch-CODH-Kristallstruktur ist Nickel T-förmig dreifach-koordiniert und verfügt damit formal über eine freie Bindungsstelle für das Substrat CO. Fe1 besitzt einen terminalen OH⁻- oder H₂O-Liganden. Konvergenz zu einer entsprechenden Struktur konnte in den eingangs durchgeführten Optimierungen an Cred1-Strukturmodellen von der Größe des entsprechenden QM-Teils der QM/MM-Studie von Amara et al.¹³⁴ nicht erreicht werden. Wir haben daher ein großes QM-Modell mit ca. 170 Atomen konstruiert (abhängig von der Zahl der Protonen) und in verschiedenen BS-Zuständen optimiert. Für die Konformation des Clusters und den Bindungsmodus von OH- oder H₂O beschränkt sich der interessante Bereich des Clusters auf die Umgebung von Ni und Fe1. Das Proteinrückgrat, welches Cys333 und Gln332 verbindet, wurde inkludiert und am a-C-Atom von Gln332 der Amid-Stickstoff durch ein H-Atom ersetzt. Das vollständige (optimierte) Modell ist mit einer Nummerierung von Fe-Ionen, Aminosäuren und Wassermolekülen in Abbildung 5-3 gezeigt. In den Strukturoptimierungen wurden zusätzlich auch zwei Atome des Phenyl-Rings von Trp570 und ein H-Atom des aliphatischen $^{\gamma}$ C-Atoms von Lys563 fixiert.



Abbildung 5-3: Optimiertes Modell (High-Spin, PBE-lacv3p**) für den C_{red1}-Zustand des C-Clusters. Die Nummerierung der Seitenketten und Wassermoleküle folgt PDB 3B53.¹⁶⁵ Die Nummerierung der Fe-Atome ist dieselbe wie in Lit. 134. Nur polare H-Atome sind gezeigt.



Abbildung 5-4: Stereoabbildung des optimierten C_{red1} -Modells aus Abbildung 5-3.

Der OH⁻- oder H₂O-Ligand an Fe1 sowie die Aminosäureseitenketten und Wassermoleküle sind in ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk eingebunden. Für verschiedene Kombinationen aus Protonierungszuständen von Lys563, His93, Asp219 und OH_x (x = 1,2) konnte auch für das große Modell in Abbildung 5-3 keine der Interpretation der Röntgenbeugungsdaten sehr ähnliche Struktur erhalten werden. Terminale Bindung von OH_x an Fe1 wurde nur mit x = 2 erreicht. In der optimierten Struktur (s. Abbildung 5-5) nimmt der C-Cluster eine experimentell bisher nicht nachgewiesene geschlossene Konformation ein: An ein [3Fe-Ni-4S]-Kuban ist das fünfach-koordinierte Fe1 über ein μ_4 -Sulfid und ein μ_2 -Cysteinat gebunden. Die Struktur ähnelt der Interpretation von früheren, gering aufgelösten Röntgenbeugungsdaten.¹⁶⁴ Die große Spindichte an Ni (mit einer Spinpopulation von ~1) ist mit ENDOR-Daten nicht vereinbar.¹⁷²

Amara et al.¹³⁴ hatten für ein C_{red1}-Modell mit einem Ni,Fe1-verbrückenden OH⁻ gute Mößbauer-Daten Übereinstimmung mit gefunden. Weil auch unsere Strukturoptimierungen nur für eine solche Bindungsweise des externen OH-Liganden keine sehr drastischen Abweichungen von der Kristallstruktur¹⁶⁵ (sowie das geforderte Ni²⁺-Zentrum) diamagnetische liefern. und die Interpretation der Röntgenbeugungsdaten ohnehin nicht gänzlich unumstritten ist,^[28] haben wir für die Berechnung spektroskopischer Eigenschaften das in Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4 dargestellte optimierte Modell ausgewählt. In der Kristallstruktur zeigen die interatomaren Abstände $r_{\text{Fel}-\Omega} = 2.04 \text{ Å}$ und $r_{\text{Ni-}\Omega} = 2.69 \text{ Å}$ an, dass OH_x terminal an Fel gebunden ist. In der optimierten Struktur mit verbrückendem OH- ist $r_{\text{Fel-O}} = 2.05 \text{ Å}$ und $r_{\text{Ni-O}} = 2.02 \text{ Å}$. Außerdem verringert sich $r_{\text{Ni-Fel}}$ von 2.84 Å auf 2.58 Å. Von OH⁻ erstrecken sich Wasserstoffbrücken über W715, His93 und Asp219 bis Trp570, dessen pKa-Wert so groß ist, dass eine Deprotonierung ausgeschlossen werden kann. Die wahrscheinlichen Protonierungszustände von His93 und Asp219,

^[28] In einer eigenen Analyse der Röntgenbeugungsdaten zu PDB 3B53 kamen Amara et al.¹³⁴ zu dem Schluss, dass eine Struktur mit OH_x am C-Cluster nur zu 35% besetzt ist und eine Struktur mit $COOH_x$ eine Besetzung von 30% hat.

insbesondere die Protonierung von His93 an ^ɛN, sind damit festgelegt.^[29] Die Konformation des verbrückenden Hydroxid-Liganden und die Position seines Protons relativ zum Cluster ist fixiert, indem das Proton eine H-Brücke von W715 akzeptiert und über das O-Atom selbst eine H-Brücke zum protonierten Lys563 ausbildet. In Bezug auf ENDOR-Daten ist die genaue Position dieses H-Atoms von hoher Bedeutung.

Die in B3LYP/EPRB-Einzelpunktrechnungen an der HS-Struktur bestimmten relativen Energien verschiedener Spinkonfigurationen sind in Tabelle 5-1 gegeben. Orbitalanalysen und berechnete Mößbauer-Parameter zeigen, dass BS23, BS24 und BS34 lokalisierte Valenzen besitzen. Diese Spinkonfigurationen haben deutlich höhere Energien als die energetisch untereinander sehr ähnlichen BS13, BS14 und BS12. Die Lokalisierung/Delokalisierung wird verständlich aus der Tatsachse, dass Fe1 in jedem Fall zu den anderen Fe-Zentren einen Abstand > 3.3 Å hat. Wenn Fe1 Teil des MV-Paars ist (BS23, BS34, BS24), ist daher keine Delokalisierung möglich, und Fe1 liegt in der Oxidationsstufe +2 vor (die umgekehrte Lokalisierung mit Fe1³⁺ hat eine deutlich höhere Energie). Aufgrund der ziemlich ähnlichen Koordinationsumgebungen und des geringen Abstands der jeweiligen MV-Zentren haben BS13, BS14 und BS12 ein delokalisiertes MV-Paar.

^[29] Es besteht aber noch eine Ambivalenz in Bezug auf die Übertragung eines Protons von Asp219 auf das $^{\delta}$ N von His93.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 5-5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur ("X-Ray", PDB $3B53^{165}$) und Ansichten des C-Clusters aus DFT-Optimierungen: mit terminaler Bindung von H₂O an Fe1 und einem [3Fe-Ni-4S]-Heterokuban (rechts) bzw. mit Ni,Fe1-verbrückendem OH⁻ (unten, die vollständige Struktur ist in Abbildung 5-3 gezeigt).

Tabelle 5-1: Relative Energien verschiedener Spinkonfigurationen, berechnet auf B3LYP/EPRB-Level an der optimierten High-Spin-Struktur für C_{red1} (Abbildung 5-3). Die Verteilung der Fe-Valenzen wurde aus Orbitalanalysen und berechneten MB-Parametern bestimmt (für die BS-Zustände sind nur die Zentren des MV-Paars gegeben, die jeweils anderen beiden Zentren sind Fe²⁺; für den HS-Zustand ist nur die Zuweisung Fe1²⁺ eindeutig).

	BS1	BS3	BS5	BS7	BS9	BS11	HS
	Fe1 ²⁺ , Fe4 ³⁺	Fe1 ²⁺ , Fe2 ³⁺	Fe1 ²⁺ , Fe3 ³⁺	Fe2 ^{2.5+} , Fe4 ^{2.5+}	Fe2 ^{2.5+} , Fe3 ^{2.5+}	Fe3 ^{2.5+} , Fe4 ^{2.5+}	
E (kcal/mol)	5.7	9.5	10.1	-1.7	-0.3	0.0	10.8

Wie Abbildung 5-6 zeigt, liegt hier die für FeS-Cluster häufigste Form der Valenzdelokalisierung mit σ -Bindungscharakter^{147,183} zwischen den beiden Zentren des MV-Paars vor.



Abbildung 5-6: Credi-Cluster im Zustand BS12 (kleineres Modell, aus anderer Perspektive gezeigt als in Abbildung 5-5), mit einem delokalisierten Orbital d_{xy} (Fe3) + d_{xy} (Fe4) zwischen den Zentren des MV-Paars. Das Orbital enthält das zwischen Fe3 und Fe4 delokalisierte β -Elektron und sorgt für Fe–Fe σ -Bindungscharakter. Das gezeigte Orbital wurde nach dem Boys-Schema aus den kanonischen Molekülorbitalen einer B3LYP-Rechnung generiert.

5.3.1.2 Mößbauer-Parameter

δ

0.83

MB-Parameter für C_{red1}-Modelle sind bereits von Amara et al.¹³⁴ berechnet worden. Auf B3LYP/EPRB-Level werden die Quadrupolaufspaltungen der Fe²⁺-Zentren überschätzt, aber dies entspricht unserer Beobachtung aus den später durchgeführten Rechnungen am proximalen Cluster der MBH (s. Kapitel 4). Berechnete MB-Parameter für Cred1 sind in Tabelle 5-2 gegeben.

lung 5-3.					
		FCII	FCIII	Fe ^{2.5+}	Fe ^{2.5+}
		(Fe1)	(Fe2)	(Fe3)	(Fe4)
exp.	ΔE_Q	2.82	2.35	1.12	1.12
	δ	0.82	0.62	0.53	0.53
calc.	ΔE_o	3.34	2.94	1.63	1.16

0.44

0.40

Tabelle 5-2: Berechnete (B3LYP/EPRB, BS12) und experimentelle ΔE_{Q} (alle Werte ohne Vorzeichen, in mm \cdot s⁻¹) und δ (mm \cdot s⁻¹) für den C_{red1}-Cluster. Für die Nummerierung der vier Fe-Zentren, s. Abl

0.55

Das durch seine große Isomerieverschiebung ausgezeichnete Zentrum FCII entspricht eindeutig Fe1. Für die übrigen Zentren erzielen wir ebenfalls akzeptable Übereinstimmung mit dem Experiment. Insgesamt finden wir die gute Beschreibung der Mößbauer-Daten im Zustand BS12¹³⁴ bestätigt und wählen diese Spinkonfiguration für die nachfolgende Berechnung von Hyperfeinkopplungen aus.

5.3.1.3 Hyperfeinkopplungen

In ENDOR-Experimenten konnten die HFCs bei den größten Feldstärken ($g \le 1.7$) nicht genau untersucht werden.¹⁷² Für ein stark gekoppeltes austauschbares Proton wurde aber gefunden, dass die bei g = 1.7 beobachtete maximale Hyperfeinaufspaltung von ~16 MHz bei größeren Feldstärken noch größer wird. Bei $g_1 = 2.01$ ist die Aufspaltung mit ~8 MHz deutlich kleiner.¹⁷²

Die relativen Energien in Tabelle 5-1 legen eine große Resonanzenergie im delokalisierten MV-Paar nahe, sodass wir in BS12 ein MV-Paar Fe3–Fe4 mit paralleler Orientierung der Spins und einem effektiven Dimer-Spin $s_{MV} = \frac{9}{2}$ annehmen. Die Projektionskoeffizienten für den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand sind dann festgelegt, $c_1 = c_2 = -\frac{4}{3}$ und $c_{MV} = \frac{11}{3}$. Wenn nach Gl. (3.14) in BS12 formal nur die Kopplung zwischen dem ¹H-Kern des μ_2 -OH⁻-Liganden und dem Spinzentrum Fe1 explizit berücksichtigt wird, erhalten wir mit einem Projektionskoeffizienten $c_1 = -\frac{4}{3}$ einen stark anisotropen effektiven ¹H-HFC-Tensor $\mathbf{A} = \mathbf{a}^{BS12}/3$, mit Eigenwerten [-14.8,+1.4,+5.2] MHz (B3LYP/EPRB).^[30]

Die Zeeman-Aufspaltung der $I = \frac{1}{2}$ Kernspinzustände des Protons ist bei den experimentellen Feldstärken groß im Vergleich zur Hyperfeinwechselwirkung. Der

^[30] Eine einfache Abschätzung der anisotropen ¹H-HFC mithilfe der Punkt-Dipol-Näherung, zeigt, dass die Beiträge der weiter entfernten Fe2, Fe3 und Fe4 gegen den Beitrag von Fe1 nicht vernachlässigbar sind. Mit der beschriebenen Spinprojektionstechnik werden diese Beiträge aber implizit näherungsweise erfasst, weil die Spindichteverteilung in BS12 gut mit den angenommenen Projektionskoeffizienten übereinstimmt. Eine Gewichtung der Hyperfeinkopplungen in den Zuständen HS und BS12 nach der unten vorgeschlagenen Strategie (Gl. (5.4)) liefert ein sehr ähnliches Ergebnis.

Kernspin ist also entlang des externen Feldes **B** quantisiert. Wenn die Polarisationsrichtungen des Kernspins (**B**) und des elektronischen Spins ($\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$) durch die Polarwinkel (\mathcal{G}_n, φ_n) bzw. (\mathcal{G}_e, φ_e) spezifiziert sind, dann sind χ_n und χ_e in Gl. (5.1) Eigenspinoren⁷⁵ zu **B** · **I** bzw. **B** · **g** · **S** :^[31]

$$\boldsymbol{\chi}_{n} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\vartheta_{n}}{2} e^{-i\varphi_{n}/2} \\ \sin\frac{\vartheta_{n}}{2} e^{+i\varphi_{n}/2} \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\chi}_{e} = \begin{pmatrix} \cos\frac{\vartheta_{e}}{2} e^{-i\varphi_{e}/2} \\ \sin\frac{\vartheta_{e}}{2} e^{+i\varphi_{e}/2} \end{pmatrix}$$
(5.1)

In erster Näherung berechnet sich die Hyperfeinkopplung *A* aus dem Erwartungswert der Störung $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$ im Produktzustand $\chi_n \chi_e$:

$$A = \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{\chi}_n^{\dagger} \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\chi}_n\right) \cdot \mathbf{A} \cdot \left(\frac{1}{2} \boldsymbol{\chi}_e^{\dagger} \boldsymbol{\sigma} \boldsymbol{\chi}_e\right)$$
(5.2),

mit dem Pauli-Vektor $\boldsymbol{\sigma}$. Die Hyperfeinaufspaltung ist 4 | A |.

Um die maximale Aufspaltung als Funktion des *g*-Werts zu berechnen, scanne ich über die Orientierung von **B**. Für jede Richtung $(\mathcal{G}_n, \varphi_n)$ wird der effektive *g*-Wert (Gl. (5.3)) auf drei Nachkommastellen gerundet und die Hyperfeinaufspaltung 4 | *A* | nach Gl. (5.2) berechnet.

$$g = \frac{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{B}|}{|\mathbf{B}|} \tag{5.3}$$

Für jeden g-Wert wird der maximale Wert für 4|A| abgespeichert.

Weil keine direkten Informationen über die Orientierung des *g*-Tensors im Molekül vorliegen, schlage ich vor, dass *g*-Tensor und ¹H-Hyperfeintensor koaxial sind. Wenn wir den *g*-Tensor so orientieren, dass den Eigenwerten des HFC-Tensors [-14.8, +1.4, +5.2] MHz die *g*-Werte $[g_1, g_2, g_3] = [1.65, 1.81, 2.01]$ entsprechen (in dieser Reihenfolge), ergibt sich gute Übereinstimmung mit der experimentellen ¹H-HFC. Der maximale Wert für 4|A| als Funktion des *g*-Werts ist in Abbildung 5-7 aufgetragen.

^[31] Den jeweils orthogonalen Spinor, mit umgekehrter Polarisation, lasse ich weg.



Abbildung 5-7: Maximale Hyperfeinaufspaltung für die Kopplung zwischen dem elektronischen Spin des C_{red1} -Clusters ($S = \frac{1}{2}$) und dem Proton des verbrückenden Hydroxid-Liganden, als Funktion des *g*-Werts, für koaxiale Orientierung von **g** und **A** (s. Text). Das numerische Rauschen in der Mitte des Plots veranschaulicht die starke Anisotropie der ¹H-Hyperfeinkopplung und wird durch eine größere Anzahl von getesteten Orientierungen geglättet.

Wir erhalten nun einen linearen Anstieg zwischen 5.2 MHz bei g = 2.01 und 14.8 MHz bei g = 1.65. Bei g = 1.7 ist 4|A| = 13 MHz. Der experimentell beobachtete Trend bezüglich der Hyperfeinkopplung dieses stark anisotrop gekoppelten Protons wird also gut reproduziert.

Ein Vergleich zwischen berechneten ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren und Mößbauer- und ENDOR-Daten wird in Tabelle 5-3 angestellt.

Die symmetrisierten effektiven Hyperfein-Tensoren für Fe3 und Fe4 sind nicht näherungsweise koaxial, wie in der Simulation der ENDOR-Spektren angenommen. Dennoch ist ein Vergleich mit den Hyperfeinkopplungen bei $g_1 = 2.01$, $g_2 = 1.81$ und $g_3 = 1.65$ möglich. Dazu tragen wir in Abbildung 5-8 für die beschriebene Orientierung
des *g*-Tensors die maximalen durch die ⁵⁷Fe-Kerne von Fe3 und Fe4 hervorgerufen Hyperfeinaufspaltungen als Funktion des *g*-Werts auf.^[32]

	FCIII ^a	FCII ^a	$(Fe^{2.5+})_2$
Mößbauer ^b	[7,15,31],18	[13,18,41],24	[-31,-40,-41],-37
			[32,37,44],38
ENDOR			[24,31,41],32
DET ^e	[12,15,19],15	[24,34,38],32	[-31,-36,-42],-36 (Fe3)
DFI	(Fe2)	(Fe1)	[-32, -33, -40], -35 (Fe4)

Tabelle 5-3: ⁵⁷Fe-HFCs für C_{red1}, in MHz. Wir vergleichen Mößbauer- und ENDOR-Daten mit unseren DFT-Berechnungen. Die experimentellen Daten sind Table 3 aus Lit. 172 entnommen.

^aDie Benennung der MB-Zentren folgt Lit. 171. ^bMB-Spektren wurden mit koaxialen HFC-Tensoren angepasst und sind in der Reihenfolge $[A_x, A_y, A_z], A_{iso}$ gegeben, mit $A_{iso} = \frac{1}{3}(A_x + A_y + A_z)$. Die Orientierung der Mößbauer-HFC-Tensoren bzgl. des *g*-Tensors ist nicht bestimmt.¹⁷² ^cBei den beiden im Experiment beobachteten Ionen handelt es sich nach den Autoren der ENDOR-Studie¹⁷² wahrscheinlich um die beiden Zentren des MV-Paars. Die Vorzeichen der HFC-Komponenten lassen sich mittels ENDOR nicht bestimmen. Die Elemente der zu $\mathbf{g} = [g_1, g_2, g_3] = [2.01, 1.81, 1.65]$ koaxialen HFC-Tensoren sind in der Reihenfolge $[A_{g_1}, A_{g_2}, A_{g_3}]$ gegeben.¹⁷² ^dFür die Nummerierung der Fe-Zentren im Modell für den C_{redl}-Cluster, s. Abbildung 5-3. Die Zuordnung zwischen Fe-Zentren und MB-Signalen ist im Text erklärt. ^eEffektive HFC-Tensoren aus den DFT-Rechnungen sind nicht koaxial. Wir haben die Eigenwerte der verschiedenen Tensoren nach ihrer Größe geordnet.

Abbildung 5-8 bestätigt weitgehend die von uns gewählte Orientierung des *g*-Tensors. Wir erhalten nämlich minimale Kopplung für $g_1 = 2.01$; die Hyperfeinaufspaltung ist nahe bei $g_3 = 1.65$ maximal (für Fe3 liegt das Maximum bei etwas zu großem *g*-Wert).

^[32] Für ⁵⁷Fe ist nun die Hyperfeinwechselwirkung deutlich stärker als die Kern-Zeeman-Wechselwirkung und bestimmt damit die Achse der Quantisierung des Kernspins.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 5-8: Maximale Hyperfeinaufspaltung für die Kopplung zwischen $S = \frac{1}{2}$ des C_{red1}-Clusters und den ⁵⁷Fe-Kernen der Zentren Fe3 und Fe4 des MV-Paars als Funktion des *g*-Werts (**g** ist koaxial zum ¹H-HFC-Tensor, s.Text).

Die Hyperfeinanisotropie von FCII (Fe1) wird unterschätzt, für FCIII (Fe2) sind die theoretischen Werte besser (vgl. Tabelle 5-3). Für diese beiden eher anisotropen "ferrous" Zentren Fe1 und Fe2 sollten sich diese Abweichungen zumindest partiell darauf zurückführen lassen, dass MB-Spektren mit koaxialen ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren angepasst wurden. Unsere Rechnungen stellen die Gültigkeit dieser Annahme in Frage. Im Rahmen der experimentellen und rechnerischen Genauigkeit ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zufriedenstellend.

5.3.2 Cred1+CN-

Unter den verschiedenen kleinen Anionen (Azid, Cyanat), deren Bindung an den C-Cluster nachgewiesen ist, bindet Cyanid am festesten.¹⁸⁴ Obwohl der Inhibitor CN⁻ selbst nicht umgesetzt wird, lassen sich aus seiner Wechselwirkung mit dem C-Cluster Rückschlüsse auf die bisher wenig bekannte Bindungsweise des Substrats CO ableiten, denn CN⁻ und CO sind isoelektronisch und besitzen ähnliche σ -Donor und π -Akzeptor-Eigenschaften.²⁰ Aus diesem Grund ist die Inhibition durch Cyanid in zahlreichen biochemischen und spektroskopischen Arbeiten untersucht worden. EPR- und ENDOR-Spektroskopie¹⁷⁵ haben zuerst nachgewiesen, dass Cyanid direkt an den C-Cluster bindet; dies wurde untermauert durch IR-¹⁸⁵ und Mößbauer-Spektroskopie.¹⁷¹ Dagegen bildet das Substrat CO keine stabile Bindung zum C-Cluster aus¹⁸⁶ und nimmt in einem hypothetischen Mechanismus¹⁷⁶ sukzessive verschiedene Stellungen ein.

Auch der Mechanismus der Inhibition durch Cyanid ist nicht abschließend geklärt.¹⁸⁷ Weil Nickel-freie CODHs Cyanid erst binden, wenn Ni-Salze zugegeben werden, wurde vermutet, das Ni die Bindungsstelle darstellt.^{188,189} Mößbauer-¹⁷¹ und ENDOR-Studien¹⁷² wurden aber eher im Sinne einer Bindung an FCII interpretiert, denn im Zustand $C_{red1}+CN^-$ ändert sich das FCII-Mößbauer-Signal, und es fehlt das stark gekoppelte Proton des OH_x-Liganden an FCII.^[33] Selbst eine verbrückende Bindungsweise für Cyanid zwischen Ni und Fe ist einmal diskutiert worden.¹⁸⁵

Einen deutlichen Fortschritt markieren die im Jahr 2009 publizierten Kristallstrukturen, die die Bindung von Cyanid an das Ni-Atom des C_{red1} -Clusters zeigen, sich aber in der Koordination des Inhibitors stark unterscheiden.^{20,168} In der gut aufgelösten Struktur (1.36 Å) von Jeoung und Dobbek²⁰ bindet Cyanid linear an Ni und komplettiert damit die für Ni²⁺ typische quadratisch-planare Koordination (Abbildung 9); neuere Experimente sind mit einer solchen Struktur kompatibel.¹⁷³ Im Einklang mit dem Verlust der starken Kopplung zu einem austauschbaren Proton bei Bindung von CN⁻ an C_{red1}, findet sich in der Kristallstruktur kein OH_x-Ligand an Fe1.

Eine alternative Kristallstruktur zeigt nichtlineare Koordination an Ni, mit einem durchschnittlichen Ni–C–N-Winkel von 114°, und einem OH_x an Fe1. Diese Struktur lässt sich in unseren DFT-Rechnungen zwar als stark aktivierter HCN-Ligand beschreiben (Ni hat dann die Oxidationsstufe +3), liefert dann aber eine um etwa 300 cm⁻¹ zu kleine Wellenzahl für die experimentell beobachtete^{173,185} C–N-Streckschwingung. Auch aufgrund der geringen Auflösung der Kristallstruktur (2.15 Å) messen wir dieser möglichen alternativen Form des Cyanid-inhibierten C-Clusters, die etwa ein Intermediat im Inhibitionsmechanismus darstellen könnte,¹⁹⁰ mit Blick auf die spektroskopischen Eigenschaften keine größere Bedeutung bei und konzentrieren uns auf die beschriebene lineare Bindungsweise des Inhibitors.

^[33] Unsere Rechnungen im vorangegangegen Abschnitt haben gezeigt, dass das Proton des OH⁻-Liganden, der Ni und Fe1 verbrückt, tatsächlich stark gekoppelt ist.

5.3.2.1 Optimierte Strukturen

Die DFT-Modellierung von $C_{red1}+CN^{-}$ und seiner näheren Koordinationsumgebung ist verhältnismäßig einfach. His93 bildet über die protonierten Atome ^{δ}N und ^{ϵ}N Wasserstoffbrücken zu Asp219 bzw. zum Cyanid aus, Lys563 ist ebenfalls protoniert. Trp570 haben wir durch das kleinere Pyrrol ersetzt. Außerdem sind im Modell Cys295, Cys333, Cys446, Cys476, Cys526 und drei Wassermoleküle (W724, W856 und W1131) enthalten, die Wasserstoffbrückenbindungen zu Cysteinaten bzw. Sulfid-Ionen des Clusters ausbilden. Optimierungen in den verschiedenen BS-Zuständen liefern ziemlich ähnliche Strukturen, die insgesamt gut mit der Kristallstruktur übereinstimmen. Ein vollständiges, optimiertes Modell ist in Abbildung 5-9 gezeigt.



Abbildung 5-9: Optimierte Struktur (BS12, PBE/lacv3p**) für $C_{red1}+CN^{-}$. Die Nummerierung der Seitenketten und Wassermoleküle folgt PDB 3139. Die Nummerierung der Fe-Atome ist dieselbe wie in Lit. 134 bzw. Abbildung 5-3. Nur polare H-Atome sind gezeigt.

Die relativen Energien der BS-Zustände und optimierte Fe-Fe-Abstände, soweit diese für die Diskussion von Valenzdelokalisierung relevant sind, sind in Tabelle 5-4 aufgeführt.

	BS23	BS34	BS24	BS13	BS14	BS12	X-Ray
	Fe1 ²⁺ , Fe4 ³⁺	Fe1 ²⁺ , Fe2 ³⁺	Fe1 ²⁺ , Fe3 ³⁺	Fe2 ^{2.5+} , Fe4 ^{2.5+}	Fe2 ^{2.5+} , Fe3 ^{2.5+}	Fe3 ^{2.5+} , Fe4 ^{2.5+}	
Ε	-5.3	+7.2	+3.4	+0.9	-1.2	0	
Fe1–Fe2	3.55	3.69	3.67	3.51	3.44	3.72	3.40
Fe1–Fe3	3.43	3.41	3.35	3.65	3.63	3.51	3.37
Fe2–Fe3	2.65	2.64	2.68	2.63	2.66	2.64	2.55
Fe2–Fe4	2.72	2.70	2.60	2.67	2.70	2.71	2.49
Fe3–Fe4	2.71	2.71	2.69	2.72	2.70	2.68	2.57

Tabelle 5-4: Relative Energien (*E* in kcal/mol) verschiedener BS-Zustände und aus Orbitalanalysen und berechneten Mößbauer-Parametern abgeleitete Verteilung der Valenzen im jeweiligen MV-Paar. Ausgewählte Fe–Fe Abstände (in Å) werden mit der Kristallstruktur ("X-Ray") verglichen.²⁰

Gegenüber der C_{red1}-Kristallstruktur¹⁶⁷ besetzt Fe1 in C_{red1}+CN⁻ eine näher am Zentrum des Clusters gelegene Position.²⁰ Der geringe Fe1-Ni-Abstand bleibt in den Optimierungen erhalten (Röntgenbeugung: 2.56 Å; DFT, BS12: 2.60 Å). Es ist zwar angemerkt worden, dass sich diese beiden Zentren damit auf Bindungsabstand befinden,¹³⁴ in unseren Rechnungen finden sich aber keine Anzeichen für eine etwaige Metall-Metall-Bindung. Eine kovalente Einfachbindung müsste zu einer deutlichen Spinpopulation an Ni führen. Diese ist jedoch - typisch für quadratisch-planar koordiniertes (diamagnetisches) Ni^{2+} – verschwindend gering (< 0.01 ungepaarte Elektronen in der Mulliken-Analyse). Von dem Abstand Fe1-S(Cys526) von 2.53 Å in der Kristallstruktur weichen die verschiedenen BS-Modelle um ca. ±0.3 Å ab. Dieser recht kurze Abstand suggeriert in C_{red1}+CN⁻ eine Koordination von Cys526 an Fe1, welche die ansonsten sehr untypische trigonal-pyramidale Koordination an Fel verhindert. Zum Vergleich weisen wir aber darauf hin, dass das "überzählige" Cys19, welches im proximalen MBH-Cluster in S-OX_D⁵⁺ und RED_D³⁺ die Zentren Fe1 und Fe4 verbrückt (s. Abbildung 4-1), deutlich kürzere Fe–S-Abstände aufweist $(r_{\text{Fel}-S} \approx r_{\text{Fe4}-S} \approx 2.4 \text{ Å}$, PBE-optimiert¹²⁷). Der Ni–C-Abstand von 1.79 Å in der Kristallstruktur wird mit 1.80 Å in der Optimierung perfekt reproduziert, ebenso der Ni–C–N-Winkel von 175°.

Wie für C_{red1} haben BS23, BS24 und BS34 lokalisierte, BS12, BS13 und BS14 delokalisierte Valenzen. Die relativen Energien in Tabelle 5-4 deuten eine Präferenz für Zustand BS23 an, mit lokalisierten Valenzen gemäß Fe1²⁺, Fe4³⁺. Aufgrund ihrer relativ hohen Energien schließen wir die anderen beiden lokalisierten Zustände BS24 und BS34 für die Berechnung von Mößbauer-Parametern aus.

5.3.2.2 Mößbauer-Parameter

Die geringe Auflösung der Mößbauer-Spektren für das Addukt des C_{red1}-Clusters mit CN⁻ erlauben keine genaue Aussage über mögliche, durch die Bindung von CN⁻ hervorgerufene Änderungen der Signale des MV-Paars und von FCIII.¹⁷¹ Gegenüber C_{red1} bleibt im C_{red1}+CN⁻-Addukt für FCII die große Isomerieverschiebung von $\delta = 0.82 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ erhalten, es tritt aber eine signifikante Verringerung der Quadrupolaufspaltung auf, $\Delta E_{\varrho} = 2.82 \rightarrow \Delta E_{\varrho} = 2.53 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.¹⁷¹

Frühere theoretische Berechnungen der MB-Parameter für Cred1+CN⁻ sind uns nicht bekannt. Tabelle 5-5 zeigt, dass im Zustand BS12 für die Zentren des MV-Paars (Fe3-Fe4) und für FCIII (Fe2) sehr ähnliche Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen erhalten werden wie für C_{red1} (ebenfalls in BS12, vgl. Tabelle 5-2). Die Koordinationsumgebungen der betreffenden drei Zentren ändern sich bei Bindung von CN⁻ und gleichzeitiger Verdrängung des OH⁻-Liganden nur wenig, was die geringen Änderungen in den MB-Parametern verständlich macht. Entscheidend ist aber, dass der Trend zu kleinerem ΔE_o für Fe1 (FCII) im C_{red1}+CN⁻-Zustand, verglichen mit C_{red1}, in den DFT-Rechnungen (in BS12) reproduziert wird. Die in den Spektren beobachtete Verringerung um $0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ im ΔE_o -Wert für FCII wird durch die DFT-Rechnungen mit 0.6 mm·s⁻¹ zwar etwas überschätzt, im energetisch niedrigsten Modell BS23 Cred1+CN- erhalten wir für Fe1 aber den signifikant größeren Wert $\Delta E_o = 3.21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und, verglichen mit C_{red1}, deutliche Änderungen in den Signalen der übrigen Zentren, für die es keinen experimentellen Hinweis gibt.¹⁷¹

Im Rahmen der Genauigkeit der Berechnungen können wir also schließen, dass eine terminale Koordination des Inhibitors an ein quadratisch-planares Ni²⁺-Zentrum mit

Mößbauer-Daten vereinbar ist. Die ursprüngliche Interpretation,¹⁷¹ wonach die Änderung des Signals von FCII auf die Koordination von CN⁻ an eben dieses Zentrum (Fe1) hindeute, ist damit hinfällig. Der Verlust des OH⁻-Liganden bei gleichzeitiger Koordination von Cys526 an Fe1 erklärt die veränderten Mößbauer-Parameter von FCII qualitativ.

Tabelle 5-5: Berechnete (B3LYP/EPRB, BS12) ΔE_{ϱ} (ohne Vorzeichen, in mm \cdot s⁻¹) und δ (mm \cdot s⁻¹) für den C_{red1}+CN⁻-Cluster. Für die Nummerierung der vier Fe-Zentren, s. Abbildung 5-9.

	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4
ΔE_Q	2.73	2.91	1.65	1.31
δ	0.73	0.48	0.41	0.38

Bezüglich der Verteilung der Fe-Valenzen leiten wir aus den Rechnungen ab, dass $C_{red1}+CN^-$ definitiv ein Fe1²⁺-Zentrum besitzt und wahrscheinlich ein delokalisiertes MV-Paar Fe3–Fe4. Für die folgende Berechnung der ¹³C-Hyperfeinkopplung wähle ich daher die optimierte BS12-Struktur aus.

5.3.2.3 ¹³C-Hyperfeinkopplung

Die direkte Bindung von Cyanid an den C-Cluster im Redoxzustand C_{red1} konnte zuerst in EPR- und ENDOR-Experimenten nachgewiesen werden.¹⁷⁵ Das EPR-Signal von C_{red1} verändert sich dabei sehr deutlich, von $\mathbf{g} = [2.01, 1.81, 1.65]$ zu [1.87, 1.78, 1.55].¹⁷⁵ Bei Behandlung mit ¹³CN⁻ wurden beim mittleren Wert $g_{av} = 1.72$ zwei um die ¹³C-Larmor-Frequenz zentrierte Hyperfeindubletts mit Aufspaltungen von $A_1 = 12.7$ MHz bzw. $A_2 = 6.5$ MHz gefunden. In einem Abstand von 3–4 Å vom Cluster würden für ¹³CN⁻ durch dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung nur Kopplungen von 1–2 MHz auftreten.¹⁷⁵ Die starken Kopplungen belegen also eine "direktere" Wechselwirkung mit dem elektronischen Spin des C-Clusters. Als Erklärung für die Beobachtung von zwei Hyperfeindubletts wurde vorgeschlagen, dass i) zwei CN⁻-Ionen an den Cluster binden oder (wahrscheinlicher) ii) ein einziges CN⁻-Ion mit anisotroper Hyperfeinkopplung bindet.¹⁷⁵ Ausgehend von der Kristallstruktur mit einem einzelnen gebundenen CN⁻,²⁰ kommt nur die zweite Möglichkeit in Frage.

Wie oben angemerkt zeigen unsere Rechnungen, dass Ni²⁺ eine verschwindende Spinpopulation hat. Eine große isotrope Komponente der ¹³C-HFC müsste dann durch Spinpolarisation durch mehrere Fe–S- und Ni–S-Bindungen und schließlich die Ni–C-Bindung verursacht sein.

Die übliche Vorgehensweise zur Berechnung von Hyperfeinkopplungen aus einem einzelnen Broken-Symmetry-Zustand, der die korrekte Spinkopplung im Grundzustand wiedergibt, ist in Abschnitt 3.2.2 erklärt, aber hier nicht direkt anwendbar, denn die ¹³C-HFC lässt sich nicht eindeutig auf die Wechselwirkung mit einem einzelnen Fe-Spinzentrum zurückführen. Vielmehr ergeben die intrinsischen HFC-Tensoren für die Kopplung zwischen dem Kernspin und den drei einzelnen Spinzentren (MSH-Term $\sum_{i} \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_{i} \cdot \mathbf{s}_{i}$, die Summe läuft über die Spins von Fe1, Fe2 und des MV-Paars) bei Gewichtung mit dem jeweiligen Projektionskoeffizienten den effektiven Hyperfeintensor für die Kopplung mit dem $S = \frac{1}{2}$ Cluster (GSH-Term $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$).

In Anlehnung an die in Lit. 55 erstmals durchgeführte Berechnung von *g*-Tensoren aus einer Kombination von BS- und HS-Ergebnissen, schlage ich vor, dass sich die intrinsischen HFC-Tensoren als Linearkombination aus den Tensoren darstellen, die für verschiedene Spinkonfigurationen berechneten werden:

$$\mathbf{a}^{\text{BS12}} = -4\mathbf{a}_{1} - 4\mathbf{a}_{2} + 9\mathbf{a}_{\text{MV}}$$

$$\mathbf{a}^{\text{BS1}} = -\frac{4}{9}\mathbf{a}_{1} + \frac{4}{9}\mathbf{a}_{2} + \mathbf{a}_{\text{MV}}$$

$$\mathbf{a}^{\text{HS}} = \frac{4}{17}\mathbf{a}_{1} + \frac{4}{17}\mathbf{a}_{2} + \frac{9}{17}\mathbf{a}_{\text{MV}}$$

(5.4)

Die Lösung nach den intrinsischen Tensoren lautet:

$$\mathbf{a}_{1} = -\frac{9}{8}\mathbf{a}^{\text{BS1}} + \frac{17}{8}\mathbf{a}^{\text{HS}}$$
$$\mathbf{a}_{2} = -\frac{1}{8}\mathbf{a}^{\text{BS12}} + \frac{9}{8}\mathbf{a}^{\text{BS1}}$$
$$\mathbf{a}_{\text{MV}} = \frac{1}{18}\mathbf{a}^{\text{BS}} + \frac{17}{18}\mathbf{a}^{\text{HS}}$$
(5.5)

Wenn nur die effektive Hyperfeinkopplung im $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand interessiert, müssen die einzelnen Tensoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_{MV} gar nicht explizit bekannt sein, denn mit Projektionskoeffizienten $c_1 = c_2 = -\frac{4}{3}$ und $c_{MV} = \frac{11}{3}$ ist:

$$\mathbf{A} = \frac{10}{27} \mathbf{a}^{\text{BS12}} + \frac{17}{27} \mathbf{a}^{\text{HS}}$$
(5.6)

Somit müssen also nur HS und BS12 berechnet werden.

Nach dieser Prozedur erhalte ich einen effektiven HFC-Tensor A mit Eigenwerten (10.8, 8.8, 7.6) MHz (B3LYP/EPRB) bzw. (23.1, 20.1, 19.0) MHz (PBE/EPRB). Die Eigenwerte sind mit PBE also etwa doppelt so groß wie mit B3LYP, die Tensoren haben in beiden Fällen aber sehr ähnliche Orientierungen.

Die Gültigkeit dieser Berechnungsmethode wird unabhängig bestätigt: Nach Substitution der übrigen Spinzentren (Fe^{2+} durch Zn^{2+} und $Fe^{2.5+}-Fe^{2.5+}$ durch $Zn^{2+}-$ Ga³⁺), kann der HFC-Tensor für das verbleibende Zentrum direkt berechnet werden. So ergibt sich auf B3LYP/EPRB-Level ein effektiver Tensor **A** mit Eigenwerten (12.2, 10.2, 9.0) und beinahe derselben Orientierung wie zuvor. Die hier vorgeschlagene Strategie zur Extraktion von **A** aus BS12 und HS ist also offensichtlich konsistent, und weniger aufwendig, denn zusätzliche Rechnungen mit diamagnetischer Substitution werden eingespart.

Wenn HFCs in angeregten Spinzuständen interessieren, und allgemein dann, wenn sich die Spindichteverteilung im Grundzustand nicht gut durch eine BS-Kohn-Sham-Determinante darstellen lässt, müssen auch die intrinsischen Tensoren explizit bekannt sein. Für mehr als drei Spins ergibt sich dann analog zu Gl. (5.4) ein überbestimmtes Gleichungssystem, genau wie bei der Extraktion von Austauschkopplungskonstanten aus den Energien verschiedener Spinkonfigurationen (s. Abschnitt 3.2.1) oder von symmetrischen anisotropen Kopplungstensoren aus der magnetischen Anisotropieenergie (s. Lit. 41).

Zum Vergleich mit den oben geschilderten ENDOR-Befunden diagonalisieren wir die ¹³C-Kern-Zeeman-Wechselwirkung und die Hyperfeinkopplung gleichzeitig und finden in der Reihenfolge absteigender Größe für die drei Eigenwerte von A die folgenden

Hyperfeindubletts: i) (15 ± 5.4) MHz , (15 ± 4.5) MHz bzw. (15 ± 3.8) MHz auf B3LYP/EPRB-Level und ii) (2.8, 26.6) MHz, (5.2, 25.1) MHz bzw. (5.5, 24.5) MHz auf PBE/EPRB-Level.^[34]

Die beschriebenen experimentell beobachteten Aufspaltungen von $A_1 = 12.7$ MHz und $A_2 = 6.5$ MHz um die Larmorfrequenz von 15 MHz werden durch die B3LYP-Rechnung also ziemlich gut beschrieben, auf PBE-Level etwas überschätzt. Obwohl wir die Orientierung des *g*-Tensors nicht ableiten können, erscheint die Größe unserer theoretisch berechneten ¹³C-HFCs insgesamt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Interessanterweise waren die ENDOR-Daten, genau wie die Mößbauer-Experimente, im Sinne einer Bindung von CN⁻ an FCII gedeutet worden. Unsere etwas überraschende Erkenntnis, dass eine starke ¹³C-Hyperfeinkopplung auch aus terminaler Bindung an das diamagnetische Ni²⁺-Zentrum erklärt werden kann, unterstützt die vorliegende Kristallstruktur¹⁶⁷ mit linearer Ni–C–N-Koordination nachdrücklich.

5.4 ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von Kristallstrukturen für den katalytisch relevanten C_{red1}-Zustand des C-Clusters von NiFe-CODHs und sein Cyanid-Addukt haben wir in BS-DFT-Rechnungen verschiedene Möglichkeiten für die Verteilung der Fe-Valenzen und die Spinkopplung untersucht. Keine der zahlreichen Optimierungen im C_{red1}-Zustand konvergierte zu einer Struktur mit einem dreifach koordinierten Ni²⁺; die große Flexibilität des C-Clusters ermöglicht allen Metallzentren eine vierfache Koordination, sodass eine Neubewertung der Röntgenbeugungsdaten für C_{red1} zumindest in Betracht gezogen werden sollte. Vielmehr bestätigen unsere Rechnungen frühere theoretische Ergebnisse, wonach Ni und Fe1 durch einen Hydroxid-Liganden verbrückt sind und Mößbauer-Parameter am besten unter der Annahme eines delokalisierten MV-Paars Fe3^{2.5+}–Fe4^{2.5+}

^[34] Wegen der ähnlichen Stärke von Zeeman-Term und PBE-HFC-Tensoren sind die jeweils zwei Übergänge nicht mehr ganz symmetrisch um die ¹³C-Lamorfrequenz von 15 MHz angeordnet und werden deshalb einzeln aufgeführt; wir haben die Berechnung unter der vereinfachenden Annahme isotroper *g*-Tensoren durchgeführt.

beschrieben werden; $Fe1^{2+}$ und $Fe2^{2+}$ sind für die Signale FCII bzw. FCIII verantwortlich. Wir haben explizite Hinweise darauf geliefert, dass das in ENDOR-Experimenten nachgewiesene, stark anisotrop gekoppelte Proton tatsächlich von diesem Hydroxid-Liganden stammt, denn die berechnete maximale Hyperfeinaufspaltung liegt nahe beim experimentellen Wert von 16 MHz. Unser Vorschlag für die Orientierung des *g*-Tensors im molekularen Achsensystem des optimierten C_{red1}-Clusters, reproduziert gut die Richtungsabhängigkeit der ¹H-Hyperfeinaufspaltung.

Auch die Größenordnung der ⁵⁷Fe-HFC-Tensoren wird korrekt erfasst: Der HFC-Tensor für FCIII (Fe2) hat die betragsmäßig kleinsten Komponenten, gefolgt von FCII. Die größten Komponenten der Tensoren für die Zentren des MV-Paars haben Werte um 40 MHz, was sowohl mit Mößbauer- als auch mit ENDOR-Resultaten kompatibel ist. Mit der zuvor festgelegten Orientierung des *g*-Tensors ergibt sich für die beiden Zentren des MV-Paars auch die richtige Tendenz bzgl. der Abhängigkeit der Hyperfeinaufspaltung vom *g*-Wert. Verlässliche Auskunft über die Orientierung des *g*-Tensors im molekularen Achsensystem dürften aber erst EPR-Messungen am Einkristall geben.

Unsere optimierten $C_{red1}+CN^-$ -Modelle können eine hochaufgelöste Kristallstruktur für den inhibierten C-Cluster mit nur geringen Abweichungen reproduzieren. Überraschenderweise liefern die Rechnungen eine signifikante, recht isotrope ¹³C-HFC, obwohl CN⁻ an diamagnetisches Ni²⁺ gebunden ist. Sie stehen damit erneut in gutem Einklang mit ENDOR-Experimenten. Letztere waren allerdings inkorrekt als wahrscheinlicher Beleg für die Bindung von CN⁻ and FCII (Fe1) gedeutet worden.

Bei der Bindung von CN^- , $C_{red1} \rightarrow C_{red1}+CN^-$, ändert sich die Koordinationsumgebung von Fe1 durch Verlust des OH⁻-Liganden maßgeblich. Die hiermit verbundene Änderung von ΔE_{ϱ} für Fe1 (FCII) wird durch die DFT-Berechnungen quantitativ erfasst. Die Interpretation der Änderung des Mößbauer-Signals FCII im Sinne der Bindung von CN^- an FCII ist also ebenfalls hinfällig. Auf Grundlage unserer Berechnungen kann die lineare Bindung von Cyanid an Ni nun als spektroskopisch gut abgesichert gelten. Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

6 Symmetrien des anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperators

Um spektroskopische Eigenschaften von Spinclustern theoretisch zu erklären, müssen zusätzlich zur isotropen Austauschkopplung häufig auch anisotrope Terme ins MSH-Modell aufgenommen werden. Weil dann die Spin-Symmetrie nicht erhalten ist, ist die deutlich aufwendiger. exakte Diagonalisierung was die Nutzung von Vertauschungssymmetrien motiviert. Invarianz unter Vertauschung von Spins ist aber nur für den verhältnismäßig einfachen Fall gut dokumentiert, dass Sz-Symmetrie erhalten ist. Realistische MSH-Modelle (z.B. aus quantenchemischen Rechnungen) brechen die Sz-Symmetrie praktisch immer; mitunter wird erst auf diese Weise eine Erklärung experimenteller Beobachtungen möglich. Hier soll daher die etwas kompliziertere Nutzung der Spinpermutations-Symmetrie (SPS) im allgemeinen Fall eines anisotropen MSH-Modells (ohne Sz-Symmetrie) erklärt und illustriert werden. Der beschriebene Formalismus sollte weitreichend praktisch anwendbar sein, um Rechendauer und Speicherbedarf der Anpassung von Spektren herabzusetzen, aber auch, um spektroskopische Auswahlregeln abzuleiten.

Die für Kramers-Systeme maßgeblichen Doppelgruppen, mit denen ich mich im gegenwärtigen Zusammenhang möglicherweise zum ersten Mal beschäftige, bilden die Grundlage für das Γ -Pseudospin-Konzept, das wir in Kapitel 8 zur eindeutigen Definition eines Pseudospins $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ verwenden. Für die Konstruktion des GSH für Fe₃Cr (Kapitel 7) wird durch einfache Symmetrieüberlegungen qualitativ verständlich, warum die Spinprojektion bis zur dritten Ordnung der Störungstheorie durchgeführt

werden muss. Für den Mn₁₂-Cluster (Kapitel 9) erklärt sich schließlich aus der Symmetrie des anisotropen MSH, warum nur bestimmte Austauschmultipletts über *S*-Mixing (s. Abschnitt 2.2.2) zur transversalen Anisotropie des S = 10 Grundzustands beitragen.

6.1 EINLEITUNG UND THEORETISCHER HINTERGRUND

Das Many-Spin-Modell für austauschgekoppelte Cluster wurde in Abschnitt 2.1 diskutiert. Es beschreibt den relevanten (thermisch erreichbaren) Teil des Energiespektrums ausschließlich anhand der Spin-Freiheitsgrade der lokalen Zentren (der offenschaligen Metallionen). Der MSH stellt einen effektiven Hamiltonoperator dar, dem das viel kompliziertere relativistische Mehrelektronen-Problem zugrunde liegt. Bei der Abbildung auf den MSH bleiben bestimmte Symmetrien des "mikroskopischen" Hamiltonoperators (in der Born-Oppenheimer-Näherung) erhalten: Die zur Punktgruppe bzw. Doppelgruppe des Moleküls gehörenden Elemente werden auf Symmetrieoperationen abgebildet, die im Zustandsraum des entsprechenden MSH definiert sind.

Die Symmetrie unter Permutation von Spinzentren ist offenbar erstmals bei der Berechnung von NMR-Spektren eingesetzt worden,^{191,192} wobei isotrope Kopplungen zwischen Kernspins und die Kern-Zeeman-Wechselwirkung berücksichtigt wurden. Der Formalismus fand Eingang in Lehrbücher.^{193,194}

Für ein isotropes Austauschmodell kann die Spin-Symmetrie (im Folgenden auch als Spinrotations-Symmetrie, SRS, bezeichnet) mithilfe irreduzibler Tensoroperatoren und sukzessiver Entkopplung effizient genutzt werden.¹² Die zusätzliche Verwendung von SPS ist schwieriger und erfordert im allgemeinen komplizierte Umkopplungstransformationen.^{59,195}

Mit explizitem Fokus auf Spincluster hat Waldmann gezeigt, dass sich durch Nutzung der SPS der zur Diagonalisierung des MSH benötigte Speicherbedarf sowie der Rechenaufwand je nach Fragestellung teils deutlich herabsetzen lassen.⁵⁹ Der Autor lässt auch anisotrope Terme zu, aber nur soweit diese die S_z -Symmetrie erhalten. S_z -Symmetrie besteht jedoch schon dann nicht mehr, wenn lokale ZFS-Tensoren nicht perfekt axial sind, oder wenn sie nicht koaxial sind; die für resonantes Tunneln der Magnetisierung und Orientierungsabhängigkeiten von EPR-Spektren verantwortliche

transversale magnetische Anisotropie kann durch ein Modell mit S_z -Symmetrie prinzipiell nicht erklärt werden.

Tatsächlich besteht das Ziel vieler experimenteller Anstrengungen in der Charakterisierung der Richtungsabhängigkeit molekularer Eigenschaften. Die theoretische Beschreibung muss dann anisotrope Terme in den MSH aufnehmen. Bei schwacher Austauschkopplung ist das Giant-Spin-Modell (GSH) nicht geeignet, um lokale ZFS, anisotrope Kopplungen, etc., effizient zu berücksichtigen. Zudem ist der GSH prinzipiell nicht in der Lage, spektroskopische Übergänge zwischen verschiedenen Multipletts zu erfassen. Auf explizite Lösung des MSH muss auch zur Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität bei hoher Temperatur, d.h. bei nicht vernachlässigbarer thermischer Besetzung angeregter Multipletts zurückgegriffen werden. Weil aber die Dimension des MSH-Zustandsraums mit der Zahl der Spinzentren exponentiell wächst, sind Identifizierung und Nutzung bestehender Symmetrien wünschenswert.

Obwohl bereits bemerkt worden ist, dass die Anwendung von SPS in vollkommen anisotropen Systemen komplizierter ist, als wenn zumindest S_z -Symmetrie erhalten ist,^{196,197} ist der hierfür nötige (für Systeme mit ganzzahligem Spin tatsächlich bereits angewandte^{198,199}) Formalismus meines Wissens nur einmal beschrieben worden.²⁰⁰ Die letztere Arbeit,²⁰⁰ auf die ich erst nach weitgehender Fertigstellung dieses Kapitels aufmerksam geworden bin, verwendet eine eher unübliche Notation und behandelt nur Systeme mit gerader Elektronenzahl. Doppelgruppen, die für Kramers-Systeme maßgeblich sind, werden nicht angesprochen.

Dieses Kapitel gibt eine kurze praktische Anleitung zur Nutzung der Spinpermutations-Symmetrie anisotroper MSHs. Die Überlegungen sollten nicht nur im Hinblick auf numerische Erleichterungen zu einem besseren theoretischen Verständnis der richtungsabhängigen Eigenschaften anisotroper Spincluster beitragen, sondern spielen bei der störungstheoretischen (Kapitel 7) und exakten Spinprojektion (Kapitel 8) sowie für den Mn_{12} -Cluster (Kapitel 9) eine wichtige qualitative Rolle.

6.2 IDENTIFIKATION DER SYMMETRIEN DES ANISOTROPEN MSH

In diesem Abschnitt soll ausgearbeitet werden, welche unitären Operationen den anisotropen MSH invariant lassen. Mit Blick auf praktische Anwendung geben wir der Besprechung von zwei einfachen (aber repräsentativen) Beispielen (C_3 und D_{2d}) den Vorzug gegenüber einer abstrakten allgemeinen Diskussion.

6.2.1 C₃-Symmetrie

Ein dreikerniger Cluster mit gerader Elektronenzahl besitze C_3 -Symmetrie. Dann sind die Spins s_i (i = 1, 2, 3) alle gleich und ganzzahlig. Der MSH unterteilt sich in einen isotropen und einen anisotropen Anteil, $\hat{H}^{(0)}$ bzw. $\hat{H}^{(1)}$.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit nehmen wir in Gl. (6.1) konkret Austauschkopplung vom Heisenberg-Typ an:

$$\hat{H}^{(0)} = J_{12}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 + J_{13}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3 + J_{23}\hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3$$
(6.1)

Auch konzentrieren wir uns für $\hat{H}^{(1)}$ auf lokale ZFS, denn diese stellt meist den wichtigsten Term im MSH dar, der die Spinrotations-Symmetrie bricht:

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{D}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \mathbf{D}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_3 \cdot \mathbf{D}_3 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3$$
(6.2)

Dies stellt aber für die allgemeine Anwendbarkeit des im Folgenden beschriebenen Schemas ebenfalls keine Einschränkung dar. Die Berücksichtigung von anisotroper Kopplung oder lokaler ZFS höherer Ordnung erfordert keine Modifikation.

Hingegen bricht die Zeeman-Wechselwirkung die Symmetrie des anisotropen Nullfeld-MSH vollständig, es sei denn, das Feld wird entlang einer Symmetrieachse (einer Drehachse oder Drehspiegelachse) des Moleküls angelegt (Inversionssymmetrie stellt die einzige Ausnahme dar und bleibt bei beliebiger Orientierung des Feldes erhalten).

Wir wollen nun die Symmetrieoperationen identifizieren. Aufgrund der C_3 -Symmetrie haben alle Austauschkopplungen dieselbe Stärke, $J_{12} = J_{13} = J_{23} = J$. Daher lässt eine jede der sechs möglichen Permutationen der drei Spinzentren den Operator $\hat{H}^{(0)}$ unverändert. Beispielsweise wird eine zyklische Permutation $(\hat{s}_1, \hat{s}_2, \hat{s}_3) \rightarrow (\hat{s}_3, \hat{s}_1, \hat{s}_2)$ durch den Operator $\hat{O}(3,1,2)$ dargestellt, der auf einen Zustand der ungekoppelten Spinbasis wie folgt wirkt: $\hat{O}(3,1,2)|m_1,m_2,m_3\rangle = |m_3,m_1,m_2\rangle$. Die Symmetriegruppe von $\hat{H}^{(0)}$ ist isomorph zur Permutationsgruppe der Ordnung drei sowie zu den Punktgruppen D_3 und $C_{3\nu}$. Wie angemerkt ist eine detaillierte Beschreibung zum Umgang mit derartiger SPS in Lit. 59 zu finden. Hier sprechen wir aber den allgemeineren Fall an: Wenn die S_z -Symmetrie gebrochen ist, ist $\hat{H}^{(1)}$ unter der beschriebenen Transformation nicht invariant.

Sofern die drei lokalen ZFS-Tensoren, \mathbf{D}_1 , \mathbf{D}_2 und \mathbf{D}_3 , nicht alle gleich sind,^[35] bleibt $\hat{H}^{(1)}$ unter einer einfachen Vertauschung der Spins tatsächlich nicht unverändert. Aufgrund der C_3 -Symmetrie des Moleküls gehen die kartesischen Tensoren zweiter Stufe, \mathbf{D}_2 und \mathbf{D}_3 , aus dem Tensor \mathbf{D}_1 durch Drehungen um $\frac{2\pi}{3}$ bzw. $\frac{4\pi}{3}$ um die Symmetrieachse (die wir als *z*-Achse festlegen) hervor. Für die Elemente von \mathbf{D}_2 und \mathbf{D}_3 gilt also: $D_{2,ij} = \sum_{i',j'} R_{ii'} (\frac{2\pi}{3}) R_{jj'} (\frac{2\pi}{3}) D_{1,i'j'}$ und $D_{3,ij} = \sum_{i',j'} R_{ii'} (\frac{4\pi}{3}) R_{jj'} (\frac{4\pi}{3}) D_{1,i'j'}$. Dabei bezeichnet $R_{ii'}(\varphi)$ das Element in Zeile *i* und Spalte *i'* der Rotationsmatrix, $\mathbf{R}(\varphi)$:

$$\mathbf{R}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos\varphi & -\sin\varphi & 0\\ \sin\varphi & \cos\varphi & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(6.3)

In kompakter Notation haben wir: $\mathbf{D}_2 = \mathbf{R}(\frac{2\pi}{3})\mathbf{D}_1\mathbf{R}^{-1}(\frac{2\pi}{3})$ und $\mathbf{D}_3 = \mathbf{R}(\frac{4\pi}{3})\mathbf{D}_1\mathbf{R}^{-1}(\frac{4\pi}{3})$.

Der MSH wird in Abbildung 6-1 veranschaulicht. Die lokalen ZFS-Tensoren sind dort durch ihre klassischen Energieoberflächen dargestellt. Dazu wird beispielsweise im Term $\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{D}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1$ der quantenmechanische Operator $\hat{\mathbf{s}}_1$ ausgetauscht durch einen gewöhnlichen Vektor im dreidimensionalen Raum, $\hat{\mathbf{s}}_1 \rightarrow s_1 (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta)^T$.^[36] Einsetzen in $\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{D}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1$ liefert einen Ausdruck für die klassische Anisotropieenergie $E(\vartheta, \varphi)$ als Funktion der durch ϑ und φ spezifizierten Orientierung. In Abbildung 6-1 stellen wir $E(\vartheta, \varphi)$, berechnet über ein

^[35] Falls sie gleich wären, müssten sie, um die C_3 -Symmetrie nicht zu verletzen, axial sein; der MSH hätte dann S_2 -Symmetrie.

^[36] Ausgedrückt in Polarkoordinaten. Die Länge s_1 des Vektors spielt hier keine weitere Rolle, ist aber für alle drei Zentren gleich. In einer korrekten quantenmechanischen Behandlung der durch ZFS verursachten Anisotropie-Energie müssten wir s_1 ersetzen durch $\sqrt{s_1(s_1 - \frac{1}{2})}$ (vgl. Lit. 104).

zweidimensionales Gitter von 100×100 Wertepaaren für $\mathcal{9}$ und φ , durch den Abstand vom jeweiligen Ursprung dar.^[37]



Abbildung 6-1: Klassische Oberflächen für die durch lokale ZFS verursachte Anisotropie-Energie (in beliebigen Einheiten). Die lokalen ZFS-Tensoren wurden für die Abbildung vollständig rhombisch gewählt (e = d/3). Die Oberfläche (der ZFS-Tensor) von s_2 geht aus der Oberfläche (dem ZFS-Tensor) von s_1 durch eine 120°-Drehung um die z-Achse hervor, wie im Text beschrieben. Die schwarzen Verbindungslinien zwischen Zentren bilden ein gleichseitiges Dreieck in der X,Y-Ebene und deuten isotrope Kopplung gleicher Stärke an. Die grünen Verbindungslinien zum Zentrum (X = 0, Y = 0, Z = 0) stellen nur eine optische Hilfestellung dar.

Wir formulieren $\hat{H}^{(1)}$ aus Gl. (6.2) äquivalent um als sphärisches Skalarprodukt (vgl. Anhang zu Kapitel 2):

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{q=-2}^{+2} \left\{ T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_1) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_1) + T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_2) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_2) + T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_3) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_3) \right\}$$
(6.4)

Unter einer Permutation der Spins nach $\hat{O}(3,1,2)$, wird aus $\hat{H}^{(1)}$ (Gl. (6.4)) der Operator $\hat{H}^{(1)}_{312}$:

$$\hat{H}_{312}^{(1)} = \sum_{q=-2}^{+2} \left\{ T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_1) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_3) + T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_2) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_1) + T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_3) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_2) \right\}$$
(6.5)

^[37] Die Energieskala wird dabei so verschoben, dass min $[E(\vartheta, \varphi)] = 0$.

Mithilfe der Wigner-D-Matrix, parametrisiert durch die Euler-Winkel $\alpha = 0$, $\beta = 0$, $\gamma = \frac{2\pi}{3}$, können wir $\hat{H}_{312}^{(1)}$ umformulieren:

$$\hat{H}_{312}^{(1)} = \sum_{q,q'} D_{q'q}^{(2)*}(0,0,\frac{2\pi}{3}) \sum_{i} T_{q'}^{(2)*}(\mathbf{D}_{i}) \hat{T}_{q}^{(2)}(\mathbf{s}_{i})$$
(6.6).

Mit $D_{q'q}^{(2)}(0,0,\frac{2\pi}{3}) = \delta_{q'q} e^{-i\frac{2\pi}{3}q}$ erhalten wir also:

$$\hat{H}_{312}^{(1)} = \sum_{q} e^{+i\frac{2\pi}{3}q} \sum_{i} T_{q}^{(2)*}(\mathbf{D}_{i}) \hat{T}_{q}^{(2)}(\mathbf{s}_{i})$$
(6.7)

Wir transformieren $\hat{H}_{312}^{(l)}$ jetzt entsprechend einer Drehung um die z-Achse:

$$e^{-i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_{z}}\hat{H}_{312}^{(1)}e^{+i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_{z}} = \sum_{q}e^{+i\frac{2\pi}{3}q}\sum_{i}T_{q}^{(2)*}(\mathbf{D}_{i})\sum_{q'}\hat{T}_{q'}^{(2)}(\mathbf{s}_{i})D_{q'q}^{(2)}(0,0,\frac{2\pi}{3})$$

$$= \sum_{q,q'}\delta_{qq'}e^{+i\frac{2\pi}{3}q}e^{-i\frac{2\pi}{3}q'}\sum_{i}T_{q}^{(2)*}(\mathbf{D}_{i})\hat{T}_{q'}^{(2)}(\mathbf{s}_{i}) = \sum_{i,q}T_{q}^{(2)*}(\mathbf{D}_{i})\hat{T}_{q}^{(2)}(\mathbf{s}_{i})$$
(6.8)

Dies liefert wieder $\hat{H}^{(1)}$ aus Gl. (6.2). Da $\hat{H}^{(0)}$ aber unter beliebigen Drehungen invariant ist, handelt es sich bei der Kombination aus der Spin-Permutation $\hat{O}(3,1,2)$ und der im Ket-Raum durch $\exp(+i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_z)$ dargestellten Drehung offenbar um eine Symmetrieoperation von $\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$. In der ungekoppelten Basis gilt: $\exp(-i\varphi\hat{S}_z)|m_1,m_2,m_3\rangle = \exp(-iM\varphi)|m_1,m_2,m_3\rangle$; *M* ist der \hat{S}_z -Eigenwert, $M = \sum_i m_i$. Es ist offensichtlich, dass Drehungen und Permutationen miteinander kommutieren.

Weitere (unitäre) Symmetrien existieren nicht. Insbesondere gibt es keine Symmetrieoperationen, die mit einer antizyklischen Vertauschung der Spins verbunden sind.

Die SPS-Gruppe umfasst also die Identität $\hat{O}(1,2,3)$ und die Operatoren $\hat{O}(3,1,2) \times \exp(+i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_z)$ und $\hat{O}(2,3,1) \times \exp(+i\frac{4\pi}{3}\hat{S}_z)$.^[38] Es ist einfach, die drei Elemente der Symmetriegruppe auf die Elemente der C_3 -Punktgruppe abzubilden,

^[38] Ich verwende hier weiterhin den Begriff "Spinpermutations-Symmetrie", obwohl – im Gegensatz zu Systemen mit S_z -Symmetrie – die Vertauschungen nun mit Drehungen im Spinraum kombiniert werden müssen.

sodass dann die entsprechende Charaktertafel für die Erzeugung symmetrieadaptierter Basisfunktionen herangezogen werden kann. Die Identität $\hat{O}(1,2,3)$ wird auf die Identität \hat{E} der C_3 -Punktgruppe abgebildet. Andererseits ist die Zuordnung der anderen beiden Operationen zu den Operationen \hat{C}_3 und \hat{C}_3^2 der Punktgruppe gewissermaßen willkürlich. Der Isomorphismus zwischen den Elementen der SPS-Gruppe und der Punktgruppe ist also nicht eindeutig, was aber im Allgemeinen kein Problem darstellt. In Kapitel 8 schlage ich zur Konstruktion von Γ -Pseudospin-Hamiltonoperatoren für Kramers-Dubletts aber vor, Elemente der SPS-Gruppe solchen Elementen der isomorphen Doppelgruppe zuzuordnen, welche denselben räumlichen Drehungen (um dieselbe Achse und denselben Winkel) entsprechen.

Es ist zu beachten, dass C_3 eine chirale Gruppe ist (das heißt, die Gruppe enthält keine Drehspiegelachse). Für das andere Enantiomer (Spiegelung von Abbildung 6-1) ist der Drehsinn umgekehrt. Die Symmetrieoperationen sind dann: $\hat{O}(1,2,3), \hat{O}(3,1,2) \times \exp(-i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_z),$ und $\hat{O}(2,3,1) \times \exp(-i\frac{4\pi}{3}\hat{S}_z).$

Anhand dieses einfachen Beispiels haben wir gezeigt, dass der anisotrope Teil des MSH im Allgemeinen nicht invariant unter Vertauschungen ist, Vertauschungen vielmehr mit Drehungen im Spinraum (entsprechend einer Drehung der anisotropen Wechselwirkungstensoren) kombiniert werden müssen.

6.2.2 D_{2d}-Symmetrie

Zur Illustration dieser nicht-Abelschen Punktgruppe wollen wir uns ein Molekül mit einer tetragonal verzerrten tetraedrischen Anordnung von vier äquivalenten Spinzentren vorstellen. Zentren 1 und 3 liegen auf der x-Achse, 2 und 4 auf der y-Achse. Die z-Achse ist die tetragonale Achse. Der isotrope Austausch ist gegeben durch $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$. Aufgrund der D_{2d} -Symmetrie des Moleküls, gilt $J_{13} = J_{24} \equiv J$, und $J_{12} = J_{14} = J_{23} = J_{34} \equiv J'$. Die Permutations-Symmetrie von $\hat{H}^{(0)}$ ist isomorph zu $D_{2d} \cong C_{4v} \cong D_4$. Die spezifische Wahl einer dieser Gruppen ist im Wesentlichen ein semantisches Problem.¹⁹⁷ Für den anisotropen Beitrag berücksichtigen wir erneut nur lokale ZFS, $\hat{H}^{(1)} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$. Den Tensor \mathbf{D}_1 erhält man wie folgt: Man beginne mit einem Tensor, der im beschriebenen *xyz*-Achsensystem diagonal ist und drehe diesen um einen beliebigen Winkel *9* um die *y*-Achse. Anhand der klassischen Anisotropieenergie-Oberflächen ist der MSH in Abbildung 6-2 dargestellt.



Abbildung 6-2: Klassische Oberflächen für die durch lokale ZFS verursachte Anisotropie-Energie (in beliebigen Einheiten) für den MSH mit D_{2d} -Symmetrie. Die ZFS-Tensoren wurden für die Abbildung vollständig rhombisch gewählt, e = d/3. Die Oberfläche (der ZFS-Tensor) von s_2 geht aus der Oberfläche (dem ZFS-Tensor) von s_1 durch eine 90°-Drehung um die z-Achse hervor. Schwarze bzw. magentafarbene Verbindungslinien zwischen Zentren deuten isotrope Kopplung der Stärke J' bzw. J an. Der Schwerpunkt ist bei X = 0, Y = 0, Z = 0 (nicht eingezeichnet), s_1 wurde (willkürlich) am Punkt $X = \frac{1}{\sqrt{2}}$, Y = 0, Z = -1 platziert. Eine ähnliche Abbildung findet sich in Lit. 201.

Der so erhaltene Tensor \mathbf{D}_1 bleibt symmetrisch (und spurlos), besitzt aber nichtverschwindende Außerdiagonalelemente $D_{1,xz} = D_{1,zx}$. Die Tensoren \mathbf{D}_2 , \mathbf{D}_3 und \mathbf{D}_4 entstehen aus \mathbf{D}_1 durch Drehungen um die z-Achse: $\mathbf{D}_2 = \mathbf{R}_z(\frac{\pi}{2})\mathbf{D}_1\mathbf{R}_z^{-1}(\frac{\pi}{2})$, $\mathbf{D}_3 = \mathbf{R}_z(\frac{\pi}{2})\mathbf{D}_2\mathbf{R}_z^{-1}(\frac{\pi}{2})$, $\mathbf{D}_4 = \mathbf{R}_z(\frac{\pi}{2})\mathbf{D}_3\mathbf{R}_z^{-1}(\frac{\pi}{2})$. Die D_{2d} -Punktgruppe enthält eine vierzählige Drehspiegelachse: $S_4 = C_i C_4^{-1}$ ist eine Drehung um $\varphi = -\frac{\pi}{2}$, gefolgt von der Inversion; $C_2 = S_4^2$, $S_4^{-1} = S_4^3$.^[39] Es sind ferner C'_2 und C''_2 Drehungen um π um die Achsen x = y bzw. x = -y. Die Operation σ_d bewirkt eine Spiegelung an der *xz*-Ebene, σ'_d ist eine Spiegelung an der *yz*-Ebene.

Ein möglicher Isomorphismus zwischen der Punktgruppe D_{2d} und der Symmetriegruppe des MSH ist in Tabelle 6-1 gegeben. Um diesen Isomorphismus zu etablieren, habe ich jede der uneigentlichen Operationen (die Spiegelungen und Drehspiegelungen) der D_{2d} -Punktgruppe in ein Produkt aus Drehung und Inversion aufgeteilt und jeweils derjenigen Operation der MSH-Symmetriegruppe zugeordnet, die eine entsprechende Drehung mit einer Spinpermutation kombiniert. Die Inversion kann ignoriert werden, weil Spinoperatoren und ZFS-Tensoren invariant unter Inversion sind (es handelt sich um axiale Vektoren bzw. Tensoren). In Tabelle 6 1 werden Drehungen um π um die x-Achse indirekt ausgedrückt, als Kombination von drei Drehungen um z-y-z. In der Condon-Shortley-Konvention gilt für eine Drehung um π um die y-Achse:

$$e^{-i\pi\hat{S}_{y}}|m_{1},m_{2},m_{3},m_{4}\rangle = (-1)^{\sum_{i}(s_{i}-m_{i})}|-m_{1},-m_{2},-m_{3},-m_{4}\rangle$$
(6.9).

Tabelle	6-1:	Isomorphismus	zwischen	den	Elementen	der	D_{2d}	-Punktgruppe	(links)	und	den
Symmet	rieope	rationen des MSH	I (rechts).								

Ε	Ô(1,2,3,4)
S_4	$\hat{O}(2,3,4,1) \times \exp(+i\frac{\pi}{2}\hat{S}_z)$
S_4^{-1}	$\hat{O}(4,1,2,3) \times \exp(-i\frac{\pi}{2}\hat{S}_z)$
<i>C</i> ₂	$\hat{O}(3,4,1,2) \times \exp(-i\pi \hat{S}_z)$

^[39] Für die später behandelten Doppelgruppen sind S_4^{-1} und S_4^{3} aber verschiedene Operationen.

Kapitel 6 Symmetrien des anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperators

<i>C</i> ['] ₂	$\hat{O}(2,1,4,3) \times \exp(-i\frac{\pi}{4}\hat{S}_z) \exp(-i\pi\hat{S}_y) \exp(+i\frac{\pi}{4}\hat{S}_z)$
C_2''	$\hat{O}(4,3,2,1) \times \exp(+i\frac{\pi}{4}\hat{S}_z) \exp(-i\pi\hat{S}_y) \exp(-i\frac{\pi}{4}\hat{S}_z)$
$\sigma_{_d}$	$\hat{O}(1,4,3,2) \times \exp(-i\pi \hat{S}_y)$
σ_d'	$\hat{O}(3,2,1,4) \times \exp(+i\frac{\pi}{2}\hat{S}_z) \exp(-i\pi\hat{S}_y) \exp(-i\frac{\pi}{2}\hat{S}_z)$

6.2.3 Kramers-Systeme: Doppelgruppen-Symmetrie

Im C_3 -Beispielsystem aus Abschnitt 6.2.1 sollen die Spins nun halbzahlig sein, sodass es sich insgesamt um ein Kramers-System handelt. Die oben erarbeiteten Symmetrieoperationen bleiben gültig, bilden nun aber keine Gruppe mehr. Die dreifache sukzessive Anwendung der Operation $\hat{O}(3,1,2) \times \exp(+i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_z)$ ist nicht mehr die Identität, sondern multipliziert einen beliebigen Zustandsvektor mit einem Faktor (– 1):

$$\left\{ \hat{O}(3,1,2) \times \exp(+i\frac{2\pi}{3}\hat{S}_z) \right\}^3 |m_1,m_2,m_3\rangle$$

$$= \exp(+i2\pi M) |m_1,m_2,m_3\rangle = -|m_1,m_2,m_3\rangle$$
(6.10)

denn $M = m_1 + m_2 + m_3$ ist halbzahlig. Die Symmetriegruppe des Kramers-Systems enthält damit doppelt so viele Elemente, die drei bereits bekannten Elemente und deren Kombinationen mit einer Drehung im Spinraum um einen Winkel 2π um eine beliebige Achse.²⁰² Die letztere Operation, die mit jedem anderen Element kommutiert, bezeichnen wir mit \overline{E} , sie wird formal als ein Element der Symmetriegruppe behandelt. In unserem Beispiel ist die Symmetriegruppe des MSH isomorph zur Doppelgruppe C_3^* der Punktgruppe C_3 .^[40]

Mit Doppelgruppen im Kontext der SPS zu arbeiten, ist nur notwendig, wenn Symmetrieoperationen mit Drehungen im Spinraum verbunden sind. Doppelgruppen müssen daher nicht für C_i -Symmetrie verwendet werden. Sie kommen auch nicht ins

^[40] Wir verwenden ein Sternchen, um eine Doppelgruppe zu kennzeichnen.

Spiel, solange die S_z -Symmetrie erhalten ist (außer ggf. in besonders komplizierten Fällen, die wir hier nicht behandeln).

6.2.4 Verwendung endlicher Untergruppen der vollständigen Spinrotations-Symmetrie

Bei der Anpassung von MSH-Modellen an experimentelle Daten werden häufig koaxiale lokale ZFS-Tensoren angenommen. Obwohl diese Näherung in den meisten Fällen eine unrealistisch hohe Symmetrie des Moleküls voraussetzt, vermeidet sie eine Überparametrisierung. Wenn zumindest einer der ZFS-Tensoren rhombisch ist, ist die S_z -Symmetrie gebrochen. Dennoch bleiben zweizählige Drehungen um die drei zueinander orthogonalen Hauptachsen, die für alle ZFS-Tensoren per Voraussetzung gleich sind, Symmetrieoperationen. Eine endliche Untergruppe der vollen Spinrotations-Symmetrie kann auch mit der SPS kombiniert werden. Eine Anwendung zeige ich in Abschnitt 8.1.1.3. Der Konstruktion des GSH in dritter Ordnung Störungstheorie (Kapitel 7) für den Fe₃Cr-Cluster liegt ein MSH mit exakter D_3 -SPS und näherungsweiser C_2 -Drehsymmetrie zugrunde. Aufgrund der nur schwach gebrochenen $D_3 \times C_2 = D_6$ -Symmetrie wird qualitativ verständlich, warum Spinprojektion in zweiter Ordnung nicht hinreicht.

6.3 ERZEUGUNG DER SYMMETRIEADAPTIERTEN BASIS

Das Säkularproblem zur Bestimmung von Eigenwerten und Eigenvektoren profitiert bezüglich Rechendauer und Speicherbedarf von einer Blockdiagonalisierung der Hamiltonmatrix nach verschiedenen Symmetriespezies, welche durch Bildung einer symmetrieadaptierten Basis erreicht wird. Für die Diagonalisierung des MSH, inklusive des isotropen Austauschs und diverser anisotroper Terme, ist es am zweckmäßigsten und einfachsten, mit einer ungekoppelten Spinbasis zu arbeiten. Zur Konstruktion einer symmetrieadaptierten Basis durch Linearkombination ungekoppelter Basiszustände müssen natürlich zunächst die Symmetrieoperationen identifiziert werden (s.o. für übliche Projektionsoperator-Formalismus Beispiele). Dann kommt der zur Anwendung.⁷⁸ Ein Zustands-Ket, der sich nach der *i*-ten Zeile einer irreduziblen Darstellung (Irrep) $\Gamma^{(l)}$ der Dimension d_l einer Symmetriegruppe der Ordnung h transformiert, wird durch Wirkung des Projektionsoperators $\hat{P}_{ii}^{(l)}$ auf eine Basisfunktion $|n\rangle$ erzeugt. Dazu muss über alle Elemente *R* der Gruppe summiert werden:⁷⁸

$$|n_{i}^{(l)}\rangle = \hat{P}_{ii}^{(l)}|n\rangle = \frac{d_{l}}{h}\sum_{R} \left[D_{ii}^{(l)}(R)\right]^{*}\hat{R}|n\rangle$$
(6.11)

Die Koeffizienten $D_{ii}^{(l)}(R)$ sind Diagonalelemente der Darstellungsmatrizen. Die Darstellungsmatrizen der am häufigsten auftretenden Punktgruppen (und deren Doppelgruppen) sind in Lit. 203 dokumentiert. Dort ist auch erläutert, wie diese Matrizen allgemein berechnet werden können.

Wenn nur Charaktertafeln und keine Darstellungsmatrizen für die in nicht-Abelschen Gruppen auftretenden mehrdimensionalen Irreps ($d_l \ge 2$) verfügbar sind, können immer noch zur Irrep $\Gamma^{(l)}$ gehörige Funktionen erzeugt werden:⁷⁸

$$\left|n^{(l)}\right\rangle = \frac{d_l}{h} \sum_{R} \left[\chi^{(l)}(R)\right]^* \hat{R} \left|n\right\rangle$$
(6.12),

wobei die "Charaktere" $\chi^{(l)}$ die Spuren der zugehörigen Darstellungsmatrizen sind, $\chi^{(l)}(R) = \sum_{i} D_{ii}^{(l)}(R)$. Auf eine Auftrennung nach den verschiedenen Komponenten der mehrdimensionalen Irrep wird bei Anwendung von Gl. (6.12) verzichtet.

Im Allgemeinen liefert die Projektionsoperator-Methode eine übervollständige Basis,²⁰⁴ sodass eine Gram-Schmidt-Orthogonalisierung nötig ist, um lineare Abhängigkeiten zu beseitigen. Für alle von mir untersuchten Beispiele ergab sich, dass eine vollständige symmetrieadaptierte orthogonale Basis durch den beschriebenen Formalismus (Gl. (6.12)) direkt erhalten wird, solange man sicherstellt, dass jede Funktion der ungekoppelten Basis für jede Komponente einer Irrep in höchstens einer der symmetrieadaptierten Basisfunktionen (mit nichtverschwindendem Koeffizienten) vorkommt. Für zweidimensionale Darstellungen (z.B. die E-Darstellungen der Gruppen D_{2d} oder D_3) ist auch dann keine Orthogonalisierung nötig, wenn die beiden Komponenten nach Gl. (6.12) nicht explizit getrennt werden. Für höherdimensionale Irreps (solche treten in kubischen Gruppen auf, die ich hier nicht behandle), scheint dies aber nicht mehr zuzutreffen.

Um die Richtigkeit unserer Verwendung der Symmetrieeigenschaften der anisotropen MSHs zu überprüfen, habe ich verschiedene kleine Modellsysteme mit verschiedenen Symmetriegruppen des MSH zum Vergleich auch in der nicht-symmetrisierten Basis vollständig diagonalisiert. Die Eigenwerte und Eigenvektoren stimmten in allen Fällen überein.

Abschließend soll der Algorithmus zur Erzeugung der symmetrieadaptierten Basis noch ausführlich beschrieben werden.

W	$ m_1,m_2,m_3\rangle$	W	$ m_1,m_2,m_3\rangle$
0	$\left -\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-1\right\rangle$	6	$\left +\frac{1}{2},-\frac{1}{2},-1\right\rangle$
1	$\left -\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0 ight angle$	7	$\left +\frac{1}{2},-\frac{1}{2},0\right\rangle$
2	$\left -\frac{1}{2},-\frac{1}{2},+1\right\rangle$	8	$\left +\frac{1}{2},-\frac{1}{2},+1\right\rangle$
3	$\left -\frac{1}{2},+\frac{1}{2},-1\right\rangle$	9	$\left +\frac{1}{2},+\frac{1}{2},-1\right\rangle$
4	$\left -\frac{1}{2},+\frac{1}{2},0 ight angle$	10	$\left +\frac{1}{2},+\frac{1}{2},0\right\rangle$
5	$\left -\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+1\right\rangle$	11	$\left +\frac{1}{2},+\frac{1}{2},+1\right\rangle$

Tabelle 6-2: Beispiel für die Nummerierung W der Basiszustände $|m_1, m_2, m_3\rangle$ für $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}, s_3 = 1$.

Die ungekoppelten Basiszustände werden zunächst sukzessive durchnummeriert (beginnend bei 0). Die Nummer N eines Zustands wird dabei aus den Projektionsquantenzahlen der einzelnen Zentren berechnet.

Die Durchnummerierung der Basiszustände illustriert Tabelle 6-2 am Beispiel eines Systems mit $s_1 = s_2 = \frac{1}{2}, s_3 = 1$. Es folgt eine Schleife über alle Symmetrieoperationen und Basiszustände, um die Matrixdarstellungen der Symmetrieoperatoren aufzustellen. Durch Anwendung eines Symmetrieoperators auf einen Basiszustand entsteht ein anderer ungekoppelter Basiszustand, multipliziert mit einem Phasenfaktor. Die Nummer des so generierten Zustands (vgl. Tabelle 6-2) und der im Allgemeinen komplexe Phasenfaktor werden jeweils in einem zweidimensionalen Feld abgespeichert (erster Index für die Symmetrieoperation, zweiter Index für die Nummer des Basiszustands, auf den die Operation angewandt wird).

Die Charaktere der dann vorliegenden Darstellungsmatrizen können einfach berechnet, und die von der ungekoppelten Basis aufgespannte Darstellung Γ kann ausreduziert werden:

$$\Gamma = a_1 \Gamma^{(1)} \oplus a_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots$$
(6.13)

Letztendlich dienen die Darstellungsmatrizen aber zur Erzeugung der symmetrieadaptierten Basis nach Gl. (6.11), denn hier wird das Resultat $\hat{R}|n\rangle$ der Anwendung eines Symmetrieoperators auf einen Basiszustand benötigt. Es ist für praktische Zwecke zu beachten, dass die Anwendung eines Projektionsoperators auf einen Basiszustand in einigen Fällen den Null-Ket ergeben kann.

Zur Sicherheit sollte überprüft werden, dass die Anzahl der erzeugten Zustände mit bestimmter Symmetrie mit der Ausreduktion nach Gl. (6.13) übereinstimmt.

Ein Zustand der symmetrieadaptierten Basis ist im Allgemeinen eine lineare Superposition aus einer Anzahl h ungekoppelter Basiszustände (s. Gl. (6.11)), wobei hdie Ordnung der Gruppe bezeichnet. Für eine gegebene irreduzible Darstellung oder eine Komponente einer mehrdimensionalen irreduziblen Darstellung wird die symmetrieadaptierte Basis also in zwei zweidimensionalen Feldern gespeichert, mit jeweils einem Index für die Nummer des Basiszustands und einem Index für die hKomponenten der linearen Superposition. Im ersten Feld sind die Nummern der ungekoppelten Basiszustände, die in der Superposition auftreten, abgespeichert, im zweiten die (komplexen) Koeffizienten der Superposition.

Die Berechnung der Hamiltonmatrix in der symmetrieadaptierten Basis ist kaum komplizierter, als wenn in einer nicht-symmetrisierten Basis gearbeitet wird. Die hierbei auftretende doppelte Summation über alle Symmetrieelemente (denn Bra- und Ket-Vektor müssen wieder nach den ursprünglichen Basisfunktionen entwickelt werden) kann auf eine einzelne Summation zurückgeführt werden (s. Gl. (4) in Lit. 59).

6.4 ZUSAMMENFASSUNG

Hier habe ich beschrieben, wie die Spinpermutations-Symmetrie des MSH genutzt werden kann, wenn die S_z -Symmetrie gebrochen ist. Permutationsoperationen, welche in der Punktgruppe des Moleküls räumlichen Drehungen oder Drehspiegelungen entsprechen, müssen mit entsprechenden Drehungen im Spinraum kombiniert werden. Für Kramers-Systeme muss mit Doppelgruppen gearbeitet werden. Diese Konzepte sollten für die zukünftige theoretische Interpretation von austauschgekoppelten anisotropen Spinclustern nützlich sein und werden in allen folgenden Kapiteln dieser Arbeit benötigt.

Kapitel 6 Symmetrien des anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperators

7 Analytische Spinprojektion in dritter Ordnung der Störungstheorie und Anwendung auf einen trigonalen Nanomagneten

Mit Fortschritten in der spektroskopischen Charakterisierung molekularer Spincluster müssen Simulationen experimenteller Daten zunehmend auch Terme höherer Ordnung ins Giant-Spin-Modell aufnehmen. Irreduzible Tensoroperatoren bis zur Stufe k = 6 (bzw. entsprechende Stevens-Operatoräquivalente) werden beispielsweise benötigt, um HF-EPR-Daten hochsymmetrischer (trigonaler oder tetragonaler) Einzelmolekülmagneten zufriedenstellend anzupassen. Als wahrscheinliche Ursache solcher Beiträge ist das Mischen von Spinmultipletts durch lokale ZFS-Wechselwirkungen ("S-Mixing") erkannt worden, bisher fehlte aber eine direkte und effiziente Verbindung zwischen der expliziten Beschreibung durch einen Many-Spin-Hamiltonoperator (MSH) und dem Giant-Spin-Ansatz für ein einzelnes effektives Multiplett.

Weil eine Abbildung MSH \rightarrow GSH in zweiter Ordnung der Störungstheorie nach den anisotropen MSH-Beiträgen die experimentell gefundenen k = 6 GSH-Terme nicht erklären kann, führen wir die Spinprojektion in diesem Kapitel in dritter Ordnung durch und geben für den entsprechenden Beitrag einen allgemeinen analytischen Ausdruck an. In einer Anwendung auf einen kürzlich mittels HF-EPR charakterisierten Fe₃Cr-Einzelmolekülmagneten stellen wir einen Vergleich an zwischen dem MSH und dem aus ihm projizierten GSH und finden sehr gute Übereinstimmung im Hinblick auf EPR-Daten und diabolische Punkte (konische Durchschneidungen) im Magnetfeldraum. Die Ergebnisse revidieren die veröffentlichten GSH-Parameter und weisen darauf hin, dass sich ZFS-Terme höherer Ordnung mittels HF-EPR-Experimenten nicht eindeutig bestimmen lassen, wenn allein mit einem GSH-Modell gearbeitet wird. Die von uns vorgeschlagene "bidirektionale" Abbildung MSH \leftrightarrow GSH begrenzt jedoch effektiv die Anzahl freier Parameter im GSH, sodass sich die Anpassung spektroskopischer Daten für hochsymmetrische Spincluster vereinfacht und eine Überparametrisierung vermieden wird.

Der Inhalt dieses Kapitels ist veröffentlicht in: Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. *Chem. Eur. J.* **2016**, *20*, 6853–6862.

7.1 EINFÜHRUNG

Austauschkopplung zwischen lokalen Spinzentren führt in mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen häufig zu einem nichtverschwindenden Gesamtspin. In synthetischen Clustern mit hoher Symmetrie und magnetischer Anisotropie vom Ising-(langsame physikalischen Eigenschaften Typ können die Relaxation der Magnetisierung) charakteristisch für die Klasse der Einzelmolekülmagnete (singlemolecule magnets, SMMs) sein.^{8,9} Seit ihrer Entdeckung vor etwa 25 Jahren haben SMMs Anlass zu gewaltigen Forschungsanstrengungen gegeben. Der diskutierte Einsatz in Quantencomputern oder zur Datenspeicherung⁴ würde unter anderem ein besseres Verständnis und eine bessere Kontrolle über das Quantentunneln der Magnetisierung^{22,23} erfordern; QTM (quantum tunneling of magnetization) ist eines der spektakulärsten an **SMMs** beobachteten quantenmechanischen Phänomene. Tunnelaufspaltungen (vgl. Abbildung 1-3) stellen eine Voraussetzung für resonantes Tunneln dar und werden zwischen anderweitig entarteten Zustandspaaren erst durch solche Terme im Spin-Hamiltonoperator hervorgerufen, die die transversale Anisotropie repräsentieren (bzw. durch transversale Komponenten des externen Magnetfeldes). In jüngerer Zeit wurden bedeutende Fortschritte in der Charakterisierung der transversalen Anisotropie hochsymmetrischer kleiner Moleküle anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften bzw. ihrer Magnetisierungsdynamik erzielt. Besonders erwähnenswert sind diverse trigonale Mn₃-Spezies^{25,205} und ein ebenfalls trigonaler Fe₃Cr-Komplex.²⁰⁶ Magnetometrische Messungen an zwei nahe verwandten Mn₃-Molekülen,^{207,208} $[NEt_3Mn_3Zn_2(sao)_3O(N_3)_6X_2]$ (saoH₂ = Salicylaldoxim, X = Cl, Br) zeigten erstmals die Befolgung von QTM-Auswahlregeln, die durch die Molekülsymmetrie bedingt sind.²⁵ Solche Auswahlregeln waren in früheren Untersuchungen immer verletzt worden (s. z.B. Lit. 22); im Fall einiger Mn₁₂-Spezies wurde Symmetrieerniedrigung durch Fehlordnung von Solvensmolekülen mitverantwortlich gemacht (s. z.B. Lit. 24, 209, 210). Eine nachfolgende QTM-spektroskopische Untersuchung²⁰⁵ an einem anderen Mn₃-Cluster,²¹¹ [Mn₃O(Et-sao)₃(Et-py)₃ClO₄] (py = Pyridin) fand BPI-Muster (Berry phase interference²¹², BPI) mit dreizähliger Symmetrie. Die zugrundeliegende Unterdrückung der Tunnelaufspaltung (tunnel quenching) als Funktion der Orientierung des externen Magnetfeldes trug damit den eindeutigen Fingerabdruck der Molekülsymmetrie. Die trigonale bzw. tetragonale Symmetrie der SMMs Fe₃Cr²⁰⁶ und Mn₁₂^tBuAc³⁴ ([Mn₁₂O₁₂(^tBu-CH₂-CO₂)₁₆(CH₃OH)₄]·CH₃OH) manifestierte sich in HF-EPR-Experimenten anhand der Modulation des Resonanzfeldes als Funktion seiner Orientierung in der transversalen Ebene des Moleküls (senkrecht zur leichten Achse der Magnetisierung). Auch feld- und temperaturabhängige Messungen der Dynamik der Magnetisierung von Mn₁₂^tBuAc sollen in diesem Zusammenhang erwähnt werden (auf diese kommen wir in Kapitel 9 kurz zurück).²¹³ Für die zitierten Arbeiten ist von höchster Bedeutung, dass die drei- oder vierzählige Drehsymmetrie der Moleküle einen rhombischen ZFS-Term $E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$ im GSH verbietet, d.h. E = 0; solange die Symmetrie nicht kubisch ist, bleibt der axiale ZFS-Term $D\hat{S}_{z}^{2}$ erlaubt. Eine Herabsetzung der Molekülsymmetrie, die zu $E \neq 0$ führen würde, konnte beispielsweise für die zitierten Mn₃-Systeme vermieden werden, indem auf ein ko-kristallisierendes Solvens verzichtet wurde.

Wenn E = 0, muss Anisotropie bezüglich einer Drehung um die leichte Achse (üblicherweise als z-Achse definiert) durch ZFS-Terme höherer Tensorstufe, d.h. $k \ge 4$ beschrieben werden. Die Terme für die transversale Anisotropie kommutieren per Definition nicht mit \hat{S}_z . Im longitudinalen Magnetfeld (Feld entlang der leichten Achse), sind die Resonanzfeldstärken hauptsächlich durch die axiale ZFS bestimmt (axiale ZFS-Terme kommutieren per Definition mit \hat{S}_z). Die transversale Anisotropie sorgt für periodische Modulationen der HF-EPR-Resonanzen als Funktion der Feldorientierung senkrecht zur Molekülachse. Für die Anpassung der HF-EPR-Spektren von Fe₃Cr²⁰⁶ und Mn₁₂^tBuAc³⁴ sind ZFS-Terme mit k = 2, 4, 6 erforderlich, und auch für die Beschreibung experimentell detektierter BPI-Muster sind Spinoperatoren bis k = 6 verwendet worden.^{205,213}

Das quantenmechanische Mischen mit höherliegenden Austauschmultipletts ("S-Mixing"^{60,61}), verursacht durch lokale ZFS (oder prinzipiell auch andere anisotrope MSH-Terme), wird allgemein als Hauptursache für $k \ge 4$ ZFS-Terme angesehen.^{210,214} Für die zitierten Fe₃Cr-,²⁰⁶ Mn₃-²⁰⁵ sowie eine Ni₄-Spezies²¹⁵ (s. auch Lit. 201, 216) konnten Experimente zufriedenstellend "mikroskopisch" gedeutet werden, indem in der jeweiligen MSH-Beschreibung neben isotropem Austausch die lokale ZFS (k = 2) berücksichtigt wurde. Das *S*-Mixing wird durch exakte Diagonalisierung des MSH auf triviale Weise erfasst, was wegen der Größe der Matrizen aber mit einem erheblichen Aufwand verbunden sein kann. Für kleine symmetrische Komplexe ist die Zahl unabhängiger Parameter begrenzt, sodass das Many-Spin-Modell zur direkten Simulation experimenteller Daten prinzipiell geeignet, die eindeutige Bestimmung der MSH-Parameter aus einer Reihe komplementärer Experimente also möglich ist (s. z.B. Lit. 206, 215). Dies erfordert aber zahlreiche Diagonalisierungen für eine Reihe möglicher Parametersätze (Austauschkopplungen, ZFS, bzw. variables Magnetfeld) mit entsprechend hohem Rechenaufwand.²⁰⁶

In der Praxis wird ausgenutzt, dass bei dominierender isotroper Austauschkopplung EPR-Übergänge nur innerhalb eines Multipletts stattfinden, sodass die Anpassung von Spektren mit einem Giant-Spin-Hamiltonoperator sinnvoll wird (s. Abschnitt 2.2):

$$\hat{\overline{H}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \sum_{k=2,4,\dots} \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q \hat{O}_k^q(\mathbf{S})$$
(7.1)

Die Forderung nach der Invarianz des Hamiltonoperators unter Zeitumkehr beschränkt die Stufe *k* der ZFS-Terme auf gerade Zahlen. Häufig wird für die Erklärung experimenteller Befunde nur ZFS mit k = 2 gebraucht und der entsprechende Operator in der Form $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ geschrieben. Im Hauptachsensystem des spurlosen symmetrischen Tensors **D** werden der axiale und der rhombische ZFS-Parameter, *D* bzw. *E*, wie folgt definiert: $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} = D [\hat{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$. Die *z*-Achse wird gewöhnlich so gewählt, dass $|E| \leq D/3$. Zwischen *D* und *E* und den Stevens-Parametern aus Gl. (7.1) gelten folgende Beziehungen: $D = 3B_2^0$ und $E = B_2^2$. Hinsichtlich der eingangs zitierten experimentellen Arbeiten, ist unser Hauptaugenmerk hier jedoch auf GSH-Parameter mit $k \ge 4$ gerichtet.

Die geringere Dimension des GSH-Zustandsraums vereinfacht die numerische Behandlung stark, liefert zunächst aber keine direkten mikroskopischen Einblicke. Es interessierenden lohnt sich daher. die Feinstruktur eines Spinmultipletts störungstheoretisch zu berechnen, d.h. die GSH-Parameter aus einem angenommenen MSH abzuleiten. Um einige der eingangs zitierten experimentellen Ergebnisse genauer zu beleuchten, muss der existierende Formalismus zweiter Ordnung^{60,61,74} bis zur dritten Ordnung erweitert werden.^[41] Die störungstheoretische Bestimmung der S-Mixing-Beiträge zum GSH kürzt die Beschreibung experimenteller Beobachtungen durch ein Many-Spin-Modell deutlich ab und ist daher gut geeignet, detaillierte Einblicke in die Elektronenstruktur von gekoppelten Spinclustern zu verschaffen.

Im folgenden Abschnitt präsentieren wir eine detaillierte Herleitung eines allgemeinen analytischen Ausdrucks für den GSH-Beitrag in der dritten Ordnung der Störungstheorie (PT3). Nach praktischen Hinweisen auf die entsprechende numerische Implementierung, geben wir ein Rezept für die effiziente Lokalisierung von diabolischen Punkten im Magnetfeldraum an, und behandeln schließlich als Anwendungsbeispiel einen kürzlich per HF-EPR untersuchten²⁰⁶ trigonalen Fe₃Cr-Cluster. Wir zeigen im Detail, wie die lokale ZFS-Wechselwirkung über *S*-Mixing effektive Spinoperatoren bis k = 6 hervorbringt.

7.2 HERLEITUNG DES PT3-BEITRAGS ZUM GSH

Wir unterteilen den MSH nach $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}$ (mit dem Störparameter $\lambda = 1$) in einen isotropen Anteil $\hat{H}^{(0)}$, der die dominierende Wechselwirkung darstellt, z.B. $\hat{H}^{(0)} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$, und einen anisotropen Anteil, der die Spinsymmetrie bricht, z.B.:

^[41] Störungstheorie zweiter Ordnung ist in diesem Zusammenhang bisher kaum angewandt worden, vielleicht weil sie oft qualitativ unzureichend ist (s. Abschnitt 7.5.3.1).

Kapitel 7 Analytische Spinprojektion in dritter Ordnung der Störungstheorie und Anwendung auf einen trigonalen Nanomagneten

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i} + \sum_{i < j} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{j} + \mu_{B} \sum_{i} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i}$$
(7.2)

Die Eigenzustände von $\hat{H}^{(0)}$ mit definierter Projektion M auf die z-Achse werden bezeichnet mit $|\tau S, M\rangle$. Ein Multiplett wird durch τ vollständig spezifiziert, aber wir ordnen diesem Label meist noch die Gesamtspin-Quantenzahl S bei.

Für die Nutzung des Wigner-Eckart-Theorems wechseln wir von einer kartesischen Darstellung zu einer Darstellung mittels sphärischer (irreduzibler) Tensoren, wie im Anhang zu Kapitel 2 erklärt, s. dort Gl. (2.30) (bzw. Gl. 19 in Lit. 74).

Die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene van Vleck-Transformation bildet den Ausgangspunkt zur Ableitung eines analytischen Ausdrucks für den Beitrag dritter Ordnung. In etwas kompakterer Notation sind die Gleichungen (2.6)–(2.8) in Gl. (7.3) zusammengefasst:

$$\hat{\bar{H}} = \hat{P}_{\tau} \left\{ \lambda \hat{H}^{(1)} - \lambda^{2} \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{\hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau'} \hat{H}^{(1)}}{E_{\tau'} - E_{\tau}} + \lambda^{3} \sum_{\tau' \neq \tau} \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{\hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau'} \hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau'} \hat{H}^{(1)}}{(E_{\tau'} - E_{\tau})(E_{\tau''} - E_{\tau})} - \frac{\lambda^{3}}{2} \sum_{\tau' \neq \tau} \left[\frac{\hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau} \hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau} \hat{H}^{(1)}}{(E_{\tau'} - E_{\tau})^{2}} + \frac{\hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau} \hat{H}^{(1)} \hat{P}_{\tau'} \hat{H}^{(1)}}{(E_{\tau'} - E_{\tau})^{2}} \right] \hat{P}_{\tau}$$
(7.3)

Es ist \hat{P}_{τ} der Projektionsoperator auf das (nichtentartete) Multiplett τ (im Folgenden als Grundzustands- oder Referenzmultiplett bezeichnet) mit Energie E_{τ} : $\hat{P}_{\tau} = \sum_{M} |\tau S, M\rangle \langle \tau S, M |$. Entsprechend projizieren $\hat{P}_{\tau'}$ und $\hat{P}_{\tau''}$ auf angeregte Multipletts. Der Parameter $\lambda = 1$ separiert in Gl. (7.3) die Beiträge nach ihrer Ordnung in der Störung, $\hat{H} = \lambda \hat{H}_{1} + \lambda^{2} \hat{H}_{2} + \lambda^{3} \hat{H}_{3}$. Es definiert $H_{MM'}^{GSH} = \langle \tau S, M | \hat{H} | \tau S, M' \rangle$ die GSH-Matrixelemente zwischen Giant-Spin-Zuständen $|S, M\rangle$ und $|S, M' \rangle$.

Es gilt (vgl. für $\hat{H}^{(1)}$ Gl. (2.30)):

$$\hat{P}_{\tau}\hat{H}^{(1)}\hat{P}_{\tau'}\hat{H}^{(1)}\hat{P}_{\tau''}\hat{H}^{(1)}\hat{P}_{\tau} = \sum_{r,u,t}\sum_{s_r,s_u,s_t}\sum_{q_r,q_u,q_t} T_{q_r}^{(k_r)*}(\mathbf{V}_{s_r})T_{q_u}^{(k_u)*}(\mathbf{V}_{s_u})T_{q_t}^{(k_t)*}(\mathbf{V}_{s_t}) \times \hat{P}_{\tau}\hat{T}_{q_r}^{(k_r)}(s_r)\hat{P}_{\tau'}\hat{T}_{q_u}^{(k_u)}(s_u)\hat{P}_{\tau''}\hat{T}_{q_t}^{(k_t)}(s_t)\hat{P}_{\tau}$$
(7.4)

Es müssen also die Matrixelemente der Komponenten von Many-Spin-ITOs berechnet werden:

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

$$\hat{P}_{\tau}\hat{T}_{q_{\tau}}^{(k_{\tau})}\hat{P}_{\tau'}\hat{T}_{q_{u}}^{(k_{u})}\hat{P}_{\tau'}\hat{T}_{q_{t}}^{(k_{t})}\hat{P}_{\tau}$$

$$\tag{7.5}$$

Die spezifischen Operatorvariablen spielen in der Herleitung keine Rolle und werden zunächst weggelassen. Für die Matrixelemente $A_{MM''}$ von (7.5) zwischen Zuständen nullter Ordnung $|\tau S, M\rangle$ und $|\tau S, M'''\rangle$ lässt sich nach dem Wigner-Eckart-Theorem schreiben:

$$\begin{aligned} A_{MM'''} &\equiv \sum_{M',M''} \langle \tau SM \left| \hat{T}_{q_{r}}^{(k_{r})} \left| \tau' S'M' \right\rangle \langle \tau' S'M' \left| \hat{T}_{q_{u}}^{(k_{u})} \right| \tau''S''M'' \right\rangle \langle \tau''S''M'' \left| \hat{T}_{q_{t}}^{(k_{t})} \right| \tau SM''' \right\rangle \\ &= \langle \tau S \left\| \hat{\mathbf{T}}^{(k_{r})} \right\| \tau'S' \right\rangle \langle \tau'S' \left\| \hat{\mathbf{T}}^{(k_{u})} \right\| \tau''S'' \right\rangle \langle \tau''S'' \left\| \hat{\mathbf{T}}^{(k_{t})} \right\| \tau S \right\rangle \\ &\times \sum_{M',M''} (-1)^{S-M+S'-M'+S''-M''} \begin{pmatrix} S & k_{r} & S' \\ -M & q_{r} & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S' & k_{u} & S'' \\ -M' & q_{u} & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'' & k_{t} & S \\ -M'' & q_{t} & M''' \end{pmatrix} \end{aligned}$$
(7.6)

Die Matrix **A**, deren Elemente in Gl. (7.6) definiert sind, kann nun nach den Matrizen entwickelt werden, die die sphärischen Komponenten der Giant-Spin-ITOs $\hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S})$ darstellen:⁷⁴

$$\mathbf{A} = \sum_{k,q} c_{kq} \mathbf{T}_q^{(k)}(\mathbf{S})$$
(7.7)

Die Entwicklungskoeffizienten c_{kq} berechnen sich über folgende Gleichung:⁷⁴

$$c_{kq} = \frac{2k+1}{\langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S}) \| S \rangle} \sum_{M,M''} (-1)^{M-S} \begin{pmatrix} S & k & S \\ -M & q & M''' \end{pmatrix} A_{MM''}$$
(7.8)

Einsetzen von (7.6) in Gl. (7.8) führt auf eine Summe über vier magnetische Quantenzahlen:

$$\sum_{M,M',M'',M''} (-1)^{S'-M'+S''-M'} \begin{pmatrix} S & k & S \\ -M & q & M''' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & k_r & S' \\ -M & q_r & M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S' & k_u & S'' \\ -M' & q_u & M'' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'' & k_t & S \\ -M'' & q_t & M''' \end{pmatrix} (7.9)$$

Um eine tabellierte Gleichung²¹⁷ auf diese Summe anzuwenden, formen wir noch etwas um. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des 3*j*-Symbols ist $\begin{pmatrix} S & k & S \\ -M & q & M''' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S & k & S \\ -M''' & -q & M \end{pmatrix}$. Im Exponenten des Phasenfaktors in Gl. (7.9) addieren wir 2M' + 2M'' + 2S + M + M'''. Der so eingeführte Faktor $(-1)^{2M' + 2M'' + 2S + M + M'''}$ muss wieder weggehoben werden. Da die Summe 2M' + 2M'' + 2S + 2M eine gerade Zahl ist, wird der eingeführte Faktor $(-1)^{2M' + 2M'' + 2S + M + M'''}$ durch zusätzliche Multiplikation mit $(-1)^q$ kompensiert, denn das erste 3*j*-Symbol in Gl. (7.9) ist Null,
wenn $q \neq M - M''$. Damit kann Gl. (7.9) umgeschrieben werden, um eine von Varshalovich et al. gegebene Identität zu nutzen (Gl. 10 auf Seite 455 von Lit. 217):

$$(-1)^{q} \sum_{M,M',M'',M''} (-1)^{S+M''+S+M+S'+M'} {S k S \choose -M''' -q M} {S k_{r} S' \choose -M q_{r} M'}$$

$$\times {S' k_{u} S'' \choose -M' q_{u} M''} {S'' k_{t} S \choose -M'' q_{t} M'''}$$

$$= (-1)^{q+S''-k-k_{t}-S} \sum_{x,\xi} (-1)^{x-\xi} (2x+1) {k x k_{t} \choose -q -\xi q_{t}} {k_{r} x k_{u} \choose q_{r} \xi q_{u}} {k x k_{t} \choose S'' S S} {k_{r} x k_{u} \choose S'' S'' S}$$

$$(7.10)$$

Die $\{\cdots\}$ in Gl. (7.10) sind Wigner-6*j*-Symbole. Das liefert das allgemeine Resultat:

$$\langle \tau S, M | P_{\tau S} \hat{T}_{q_{r}}^{(k_{r})} \hat{P}_{\tau' S'} \hat{T}_{q_{u}}^{(k_{u})} \hat{P}_{\tau' S''} \hat{T}_{q_{t}}^{(k_{t})} \hat{P}_{\tau S} | \tau S, M''' \rangle$$

$$= \sum_{k,q} (-1)^{q+S''-k-k_{t}-S} (2k+1) \langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)} \| S \rangle^{-1} \gamma_{k_{r}}^{\tau\tau'} \gamma_{k_{u}}^{\tau'\tau''} \gamma_{k_{t}}^{\tau'\tau'} \langle S, M | \hat{T}_{q}^{(k)}(\mathbf{S}) | S, M''' \rangle$$

$$\times \sum_{x,\xi} (-1)^{x-\xi} (2x+1) \begin{pmatrix} k & x & k_{t} \\ -q & -\xi & q_{t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{r} & x & k_{u} \\ q_{r} & \xi & q_{u} \end{pmatrix} \begin{cases} k & x & k_{t} \\ S'' & S & S \end{cases} \begin{cases} k_{r} & x & k_{u} \\ S'' & S' & S \end{cases}$$

$$\text{wobei } \gamma_{k_{t}}^{\tau'\tau''}(s_{t}) \equiv \langle \tau' S' \| \hat{\mathbf{T}}^{(k_{t})}(s_{t}) \| \tau'' S'' \rangle.$$

$$(7.11)$$

Zur Formulierung des effektiven Hamiltonoperators ist es zweckmäßig, die explizite Summation über q ($q = q_r + q_u + q_t$) beizubehalten. Der konkrete resultierende Ausdruck für \hat{H}_3 ist in der zusammenfassenden Darstellung im folgenden Abschnitt gegeben. Um die Korrektheit des PT3-Beitrags zu überprüfen, haben wir die van Vleck-Transformation für mehrere Beispielfälle auch explizit über Gl. (7.3) durchgeführt und \bar{H} nach ITOs entwickelt (Gl. (7.7) und Gl. (7.8)). Die Ergebnisse stimmten in allen Fällen überein.

7.3 PT3-SPINPROJEKTION

In dritter Ordnung setzt sich der GSH aus Beiträgen erster, zweiter und dritter Ordnung zusammen, $\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3$. Allgemeine Ausrücke für \hat{H}_1 und \hat{H}_2 , sind bei Bencini und Gatteschi¹² bzw. Waldmann und Güdel⁷⁴ zu finden. Unsere Motivation, zusätzlich \hat{H}_3 zu berechnen, liegt in den einleitend zitierten neueren experimentellen Arbeiten begründet,^{34,205,206,213} denn dort wurden ZFS-Terme bis k = 6 benötigt.

Obwohl in einigen Fällen bereits Many-Spin-Modelle vorgeschlagen wurden, ist in keinem Fall eine direkte Beziehung zwischen MSH und GSH hergestellt worden.

Unsere detaillierte Herleitung aus dem vorangegangenen Abschnitt führt direkt auf die sphärischen Tensoren $\mathbf{h}^{3(k)\tau'\tau''}$ (der Stufe *k*), mit Komponenten $h_q^{3(k)} = (-1)^q \{h_{-q}^{3(k)}\}^*$, q = -k, -k+1, ..., k, die jeweils mit $\hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S})$ skalar verkoppelt sind:

$$\hat{\bar{H}}_{3} = \sum_{k,q} (-1)^{q} \hat{T}_{q}^{(k)}(\mathbf{S}) \left\{ \sum_{\tau' \neq \tau} \sum_{\tau'' \neq \tau} \frac{h_{-q}^{3(k)\tau'\tau''}}{\Delta_{\tau'} \Delta_{\tau''}} - \frac{1}{2} \sum_{\tau' \neq \tau} \frac{h_{-q}^{3(k)\tau'\tau} + h_{-q}^{3(k)\tau\tau'}}{\left(\Delta_{\tau'}\right)^{2}} \right\}$$
(7.12)

In Gl. (7.12) bezeichnet τ das Referenzmultiplett, mit Energie E_{τ} ; τ' und τ'' sind angeregte Multipletts, $E_{\tau'} - E_{\tau} \equiv \Delta_{\tau'}$. Der erste Superskript in $\mathbf{h}^{3(k)\tau'\tau''}$ zeigt an, dass es sich um den Beitrag in dritter Ordnung Störungstheorie handelt:

$$h_{q}^{3(k)\tau'\tau''} = \sum_{r,u,t} \sum_{s_{r},s_{u},s_{t}} \gamma_{k_{r}}^{\tau\tau'}(s_{r}) \gamma_{k_{u}}^{\tau'\tau''}(s_{u}) \gamma_{k_{t}}^{\tau''\tau}(s_{t}) \sum_{x} f_{k_{r}k_{u}k_{t}kx}^{S'S''S} \left[\left[\mathbf{V}_{s_{r}}^{(k_{r})} \otimes \mathbf{V}_{s_{u}}^{(k_{u})} \right]^{(x)} \otimes \mathbf{V}_{s_{t}}^{(k_{t})} \right]_{q}^{(x)}$$
(7.13),

wobei wir definieren $\gamma_{k_i}^{\tau'\tau''}(s_i) \equiv \langle \tau'S' \| \hat{\mathbf{T}}^{(k_i)}(s_i) \| \tau''S'' \rangle$ und:

$$f_{k_{r}k_{u}k_{t}kx}^{S'S''S} \equiv (-1)^{S''-S+k_{r}+k_{u}+k_{t}+x} \left[(2k+1)(2x+1) \right]^{1/2} \left\langle S \right\| \hat{\mathbf{T}}^{(k)} \left\| S \right\rangle^{-1} \\ \times \left\{ \begin{matrix} k & x & k_{t} \\ S'' & S & S \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} k_{r} & x & k_{u} \\ S'' & S' & S \end{matrix} \right\}$$
(7.14)

 $\langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S}) \| S \rangle \equiv \langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)} \| S \rangle$ ist das reduzierte Matrixelement des effektiven Spins (das für Many-Spin-Multipletts verwendete Label τ tritt nicht auf). Die Koeffizienten $f_{k_rk_uk_rkx}^{S'S''S}$ hängen nicht von den Wellenfunktionen ab und können daher im Voraus abgespeichert werden.

Verglichen mit \hat{H}_2 ist für \hat{H}_3 kaum zusätzlicher Programmieraufwand nötig. Scheinbar ist der (zweifelsfrei korrekte) analytische Ausdruck für \hat{H}_2 (Gl. 21 in Lit. 74) noch nie in numerischen Rechnungen angewandt worden.

7.4 DETAILS DER BERECHNUNGEN

Zur numerischen Auswertung der analytischen Gleichungen für die störungstheoretischen GSH-Beiträge wurde ein Computerprogramm in C geschrieben. Das Arbeiten mit einer gekoppelten Basis würde die Spinsymmetrie von $\hat{H}^{(0)}$ effizient

nutzen. Weil es jedoch programmiertechnisch einfacher ist,²¹⁸ arbeiten wir in einer ungekoppelten Spinbasis und nutzen in der exakten Diagonalisierung von $\hat{H}^{(0)}$ nur die S_z -Spinsymmetrie, die eine Blockdiagonalisierung nach verschiedenen S_z -Eigenwerten M bewirkt. Zusätzliche Vereinfachungen, die sich aus der Permutationssymmetrie des isotropen $\hat{H}^{(0)}$ ergeben, ^{59,195,219} haben wir hier nicht ausgenutzt (wohl aber für das in Kapitel 9 besprochene Mn₁₂-Molekül). Für den vollständigen MSH, $\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$, ist die Spinsymmetrie durch den anisotropen Beitrag $\hat{H}^{(1)}$ meist vollständig gebrochen. Für Fe₃Cr (864 Basiszustände) benötigt die vollständige Diagonalisierung auf einem gewöhnlichen Workstation-Computer höchstens ein paar Sekunden. Dennoch haben wir zur Berechnung des Zeeman-Diagramms (Abbildung 7-4) das Eigenwert-/Eigenvektorproblem nach verschiedenen Irreps der C_3 -Gruppe faktorisiert (s. Kapitel 6 für Erklärungen). Wichtiger als die dadurch erreichte, etwa zehnfache Verringerung der Rechenzeit ist der qualitative Aspekt: Die resultierende Symmetrieklassifikation der MSH-Eigenzustände liefert eine strenge Vorhersage über intrinsische QTM-Auswahlregeln (s.u.).

Im Anschluss an die Diagonalisierung von $\hat{H}^{(0)}$ werden die RMEs der Many-Spin-ITOs zwischen Austauschmultipletts berechnet, durch Umkehrung von Gl. (2.31).

Wenn man sich (wie hier) auf Störterme mit $k \le 2$ beschränkt, gilt in dritter Ordnung für das S-Mixing die Auswahlregel $\Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$. Für Fe₃Cr (S = 6) reicht es daher aus, $\hat{H}^{(0)}$ im M = 4 Unterraum zu diagonalisieren.

Die zur Kontraktion von ZFS-Tensoren und der Berechnung von $f_{k_1k_2k_3kx}^{S'S''S}$ benötigten 3*j*und 6*j*-Symbole wurden mittels C-Routinen berechnet (in leicht abgeänderter Form aus dem Buch von Thompson²²⁰ übernommen).

Als sehr empfindlichen Test für die Übereinstimmung zwischen MSH und GSH vergleichen wir die Tunnelaufspaltung Δ zwischen ausgewählten Energielevels als Funktion des Magnetfelds. Von besonderem Interesse sind "diabolische" Punkte im Magnetfeldraum, an denen die Tunnelaufspaltung vollständig unterdrückt ist, d.h. exakte Entartung zwischen zwei (oder mehreren) Levels auftritt. Vereinfacht gesagt, können die diabolischen Punkte (diabolical points, DPs) als Fingerabdruck des Nullfeld-

Spin-Hamiltonoperators angesehen werden (s. die Vermutung von Bruno²²¹ für eine genauere Formulierung).

Die Minimierung von Δ nach gewöhnlichen Optimierungsalgorithmen ist zum Auffinden von DPs allgemein ungeeignet. Deshalb folgen wir der von Li und Garg²²² vorgeschlagenen Strategie. Dazu wird für ein eingangs geratenes Magnetfeld **B** der Hamiltonoperator $\hat{H}(\mathbf{B})$ diagonalisiert. Die resultierenden Eigenzustände $|n(\mathbf{B})\rangle$ sollen nach der Energie $E_n(\mathbf{B})$ sortiert sein, d.h. $E_{n+1} > E_n$. Die "Berry-Curvature⁴²³ V_n für Level *n* ist in Gl. (7.15) definiert. Für den Gradienten nach dem Magnetfeld gilt: $\nabla_B \hat{H} = \mu_B \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ (GSH) bzw. $\nabla_B \hat{H} = \mu_B \sum_i \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$ (MSH).

$$\mathbf{V}_{n} \equiv -\operatorname{Im}\sum_{n'\neq n} \frac{\langle n | \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{B}} \hat{H} | n' \rangle \times \langle n' | \boldsymbol{\nabla}_{\boldsymbol{B}} \hat{H} | n \rangle}{(E_{n'} - E_{n})^{2}}$$
(7.15)

Um einen DP zwischen Levels *n* und (n+1) zu finden, kann das Magnetfeld in jeder Iteration um einen kleinen Schritten in Richtung von V_n verändert werden. Mit dem aktualisierten **B** wird dann wieder $\hat{H}(\mathbf{B})$ diagonalisiert usw., bis die Tunnelaufspaltung einen vorgegebenen Wert unterschreitet.²²²

Wir haben bemerkt, dass die Anwendung von Gl. 14 aus Lit. 222 eine Abkürzung bei der DP-Suche erlaubt. In umgestellter Form und etwas anderer Notation^[42] gibt Gl. (7.16) das Inkrement des Feldvektors $\Delta \mathbf{B}$ an, d.h. $\mathbf{B}_{neu} = \mathbf{B} + \Delta \mathbf{B}$:

$$\Delta \mathbf{B} = \Delta E \frac{\mathbf{V}_{+}}{\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}_{+}} \tag{7.16}$$

In Gl. (7.16) ist $\mathbf{u} \equiv \langle n | \nabla_B \hat{H} | n \rangle - \langle n+1 | \nabla_B \hat{H} | n+1 \rangle$, $\Delta E \equiv E_{n+1} - E_n$ ist die Energiedifferenz bei **B**, und \mathbf{V}_+ ist der Vektor, den man erhält, wenn in der Summation in Gl. (7.15) für \mathbf{V}_n nur das Level (*n*+1) berücksichtigt wird. Eine Startnäherung für **B** ("Initial Guess") sollte nach Möglichkeit die longitudinale Feldstärke für die interessierende Resonanz abschätzen (z.B. aus einem Zeeman-Diagramm wie in

^[42] Wir verwenden eine andere Vorzeichenkonvention für den Zeeman-Term als die Autoren von Lit. 222.

Abbildung 7-1). Für die *x*- und *y*-Komponente von **B** können dann verschiedene Werte ausprobiert werden. Für den Initial Guess ist V_+ im allgemeinen sehr verschieden von der eigentlichen Berry-Curvature V_n , sowohl in Betrag als auch Richtung. Erst sehr nahe am DP ist die Energiedifferenz zwischen *n* und (*n*+1) so klein, dass $V_+ \approx V_n$. Für das hier untersuchte Fe₃Cr-System sind, ausgehend von einem vernünftigen Guess, etwa zwischen 5 und 20 Iterationen (bestehend aus Diagonalisierung des Hamiltonoperators und nachfolgender Anwendung von Gl. (7.16)) notwendig, damit die Energiedifferenz im Rahmen unserer Double-Precision Arithmetik verschwindet. Für den Vergleich mit experimentellen Daten wäre meist eine geringere Präzision, also eine kleinere Schrittzahl hinlänglich.

7.5 Illustration der PT3-Spinprojektion am Fe₃Cr-Einzelmolekülmagneten

7.5.1 HF-EPR-Experimente und Many-Spin-Hamiltonoperator

Zur Beschreibung der HF-EPR-Spektren (*W*-band \cong 94 GHz), aufgenommen am Fe₃Cr-Einkristall (Fe₃Cr = [Fe₃Cr(L)₂(dmp)₆], H₃L = Me–C(CH₂OH)₃ und Hdmp = Dipivaloylmethan) wurden GSH-Terme bis k = 6 benötigt.²⁰⁶ Das Fe₃Cr-Molekül hat D_3 -Symmetrie, mit einem Cr³⁺-Ion ($s = \frac{3}{2}$) im Zentrum des von den drei Fe³⁺-Ionen ($s = \frac{5}{2}$) gebildeten gleichseitigen Dreiecks (s. Abbildung 1-4).³³

Die beobachtete Winkelmodulation des transversalen Resonanzfeldes konnte mit dem MSH in Gl. (7.16) gut reproduziert werden:^{206,[43]}

$$\hat{H} = J_{\text{Fe-Fe}} \sum_{i < j} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j + J_{\text{Fe-Cr}} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_{\text{Cr}} + \hat{\mathbf{s}}_{\text{Cr}} \cdot \mathbf{D}_{\text{Cr}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{\text{Cr}} + \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$$

$$+ \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{\text{Cr}} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{\text{Cr}} + \mu_B g_{\text{Fe}} \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{B}$$
(7.16)

^[43] Im Vergleich zur lokalen ZFS deutlich weniger bedeutende spin-dipolare anisotrope Kopplung, die in Lit. 206 berücksichtigt wurde, lassen wir im Folgenden weg. Ihren (kleinen) Einfluss haben wir in Lit. 15 untersucht.

In (7.16) laufen die Summationsindizes über die drei äquivalenten Fe-Spinzentren. Der S = 6 Grundzustand resultiert aus antiferromagnetischer Kopplung $J_{\text{Fe-Fe}} = -0.34 \text{ cm}^{-1}$ und (deutlich schwächerer) ferromagnetischer Kopplung $J_{\text{Fe-Fe}} = -0.34 \text{ cm}^{-1}$. Diese Kopplungskonstanten wurden durch die Anpassung der temperaturabhängigen statischen Suszeptibilität gewonnen.³³ Auf das nichtentartete S = 6 Austauschlevel folgt mit einer relativen Energie von 23.0 cm^{-1} ein bahnentartetes S = 5 Level (Symmetriespezies E in der D_3 -SPS-Gruppe von $\hat{H}^{(0)}$). Darauf folgt mit einer Energie von 45.7 cm^{-1} ein dreifach entartetes S = 4 Level. Diese zufällige Entartung (D_3 hat keine dreidimensionale Irrep) wird verständlich, wenn man beachtet, dass \hat{S}_{123}^2 eine gute Quantenzahl ist (mit $\hat{H}^{(0)}$ kommutiert), wobei $\hat{S}_{123} \equiv \hat{s}_1 + \hat{s}_2 + \hat{s}_2$ die algebraische Summe der Fe-Spins darstellt. $\hat{H}^{(0)}$ kann daher analytisch gelöst werden, sodass für den PT3-GSH im Prinzip ein geschlossener Ausdruck angegeben werden könnte.

Durch diamagnetische Substitution der übrigen offenschaligen Zentren durch diamagnetische Ga³⁺-Ionen wurden in EPR-Experimenten die ZFS- und *g*-Tensoren der einzelnen Zentren des Fe₃Cr-Spinclusters bestimmt.³³ Die genaue Orientierung dieser Tensoren im molekularen Achsensystem ergab sich erst aus HF-EPR-Experimenten am Fe₃Cr- Einkristall.²⁰⁶ Der ZFS-Tensor von Fe1 hat folgende Komponenten (alle Werte in cm⁻¹):²⁰⁶ $D_{\text{Fe1,xx}} = 0.486$, $D_{\text{Fe1,xy}} = 0$, $D_{\text{Fe1,yy}} = -0.182$, $D_{\text{Fe1,xx}} = 0.0696$, $D_{\text{Fe1,xz}} = 0.0$, $D_{\text{Fe1,xz}} = -0.304$. Dabei definiert die C_3 -Achse die *z*-Achse; Fe1–Cr definiert die *y*-Achse. **D**_{Fe2} und **D**_{Fe3} ergeben sich aus **D**_{Fe1} durch Drehung um die C_3 -Achse um $\varphi = 120^{\circ}$ bzw. $\varphi = 240^{\circ}$. Aufgrund der Molekülsymmetrie, ist **D**_{Cr} axial, $D_{\text{Cr}} = 0.46 \text{ cm}^{-1}$, die *z*-Achse ist für Cr also eine "harte" Achse.

7.5.2 Symmetrie und QTM-Auswahlregeln

Ohne angelegtes Magnetfeld ist die Spinpermutationsgruppe des Fe₃Cr-MSH isomorph zur D_3 -Punktgruppe. Die 13 Zustände des S = 6 Multipletts transformieren sich dann nach folgenden irreduziblen Darstellungen von D_3 : $(A_1 + A_2) (,,M = \pm 6^{\circ})^{[44]} + E (M = \pm 5) + E (M = \pm 4) + (A_1 + A_2) (,,M = \pm 3^{\circ}) + E (M = \pm 2) + E (M = \pm 1) + A_2 (M = 0).$ Nichtverschwindende Tunnelaufspaltungen haben im Nullfeld damit nur die Paare $,,M = \pm 6^{\circ}$ und $,,M = \pm 3^{\circ}, [45]$ die sich nach nichtentarteten (eindimensionalen) Irreps transformieren.

Die Zeeman-Wechselwirkung bricht die D_3 -Symmetrie vollständig, außer das Magnetfeld ist parallel zu einer der drei C_2 -Achsen des Moleküls (dann bleibt C_2 -Symmetrie erhalten), oder das Feld wird parallel zur Molekülachse angelegt. Im letzteren Fall wird die Gruppe der unitären Symmetrieoperationen auf C_3 erniedrigt; die drei C_2 -Operationen, jeweils bestehend aus einer Vertauschung von zwei Fe-Spins und einer Drehung, sind in Kombination mit der Zeitumkehroperation antiunitäre Symmetrien, aber die hier resultierende magnetische Punktgruppe erzwingt keine Entartung von Energielevels.

Das Zeeman-Diagramm in Abbildung 7-1 zeigt die Abhängigkeit der Energieniveaus des MSH (Eq. (7.16)) als Funktion des longitudinalen Feldes (d.h. das Feld ist in *z*-Richtung angelegt).

^[44] Symmetrische und antisymmetrische Kombination der zwei Zustände transformieren sich nach A₁ und A₂, die genaue Zuordnung spielt hier keine weitere Rolle.

^[45] Das heißt, symmetrische und antisymmetrische Linearkombinationen haben unterschiedliche Energien.



Abbildung 7-1: Energien (in cm⁻¹) des S = 6 Grundzustandsmultipletts und des zweifach entarteten ersten angeregten Austauschlevels (S = 5) als Funktion der longitudinalen Feldstärke B_z in Tesla ($B_x = B_y$ = 0). Der MSH für Fe₃Cr (s. Text; mit isotropen lokalen *g*-Tensoren, g = 2) wurde unter Ausnutzung der C_3 -Symmetrie exakt diagonalisiert. Energiekurven für Zustände, die sich nach Irrep A transformieren, sind blau dargestellt, für die beiden "separably degenerate" Irreps E₊ and E₋ (entartet im Nullfeld) wurde Rot bzw. Grün gewählt. Verschiedenfarbige Kurven kreuzen sich, Kurven derselben Symmetrie vermeiden Kreuzungen. Die meisten Tunnelaufspaltungen sind jedoch zu klein, um in dieser Abbildung sichtbar zu sein. Für einige Zustände geben wir auch die Projektionsquantenzahl *M* an. Adaptiert aus Lit. 15 (Copyright Wiley-VCH Verlag 2016).

Die C_3 -Symmetriespezies werden dort durch die Farben der Kurven unterschieden. So wird ersichtlich, welche Kurven sich als Funktion von B_z kreuzen (Zustände unterschiedlicher Symmetrie) und zwischen welchen Kurven Kreuzungen vermieden werden (Zustände derselben Symmetrie). Dies stellt eine strenge Vorhersage der intrinsisch erlaubten Stufen in Hysteresekurven dar. Im MSH-Modell sind Kreuzungen oder vermiedene Kreuzungen als Funktion des Magnetfeldes bisher nur für Inversionssymmetrie^[46] explizit anhand der Transformationseigenschaften der Zustände (gerade oder ungerade) besprochen worden.^{46,224} Entsprechende Auswahlregeln scheinen sonst immer nur im Rahmen des GSH-Modells diskutiert worden zu sein. Um aber beispielsweise zu bestimmen, ob sich Zustände kreuzen, die ihren Ursprung in verschiedenen Multipletts haben, muss, wie hier, die Symmetrie des MSH untersucht werden.

7.5.3 Spinprojektion und Beurteilung des GSH

Um die Abbildung MSH \rightarrow GSH zu illustrieren, konzentrieren wir uns zunächst auf die Nullfeldaufspaltung. Die allgemeinen Ausdrücke für \hat{H}_2 (Lit. 74) und \hat{H}_3 (Gl. (7.12)) umfassen aber auch feldabhängiges S-Mixing, das durch ein Zusammenspiel aus Zeeman-Wechselwirkung und ZFS ensteht. Sofern nicht anders vermerkt, arbeiten wir im Folgenden mit isotropen lokalen g-Tensoren, g = 2. In guter Näherung ist der effektive g-Tensor (im GSH-Modell) dann ebenfalls isotrop (g = 2). In unserer kurzen Untersuchung in Abschnitt 7.5.3.3 zeigt sich, dass auch mit den "tatsächlichen" experimentell bestimmten lokalen g-Tensoren für feldabhängige GSH-Terme S-Mixing sehr geringe Auswirkungen hat. Damit sind andere, sehr selten verwendete feldabhängige Terme, symbolisch SB^2S und BS^3 , praktisch vernachlässigbar.

7.5.3.1 Winkelabhängigkeit der HF-EPR-Spektren

EPR-Übergänge von Fe₃Cr im longitudinalen Feld erforderten zur Anpassung zusätzlich zum dominanten axialen $D = 3B_2^0$ auch einen quartischen axialen ZFS-Parameter B_4^0 . Die Abhängigkeit der Übergänge zwischen Zeeman-Levels $|M\rangle \rightarrow |M+1\rangle$ von der Orientierung des Magnetfeldes in der transversalen Ebene (senkrecht zur leichten Achse, das Feld definiert die Achse der Quantisierung) erforderte zusätzlich nichtverschwindende Werte für die Parameter B_4^3 , B_6^3 und B_6^6 . Bis k = 6 sind damit die mit der D_3 -Molekülsymmetrie kompatiblen Terme ausgeschöpft (nur B_6^0 wurde nicht benötigt).

^[46] Inversionssymmetrie bleibt für beliebige Feldorientierung bestehen.

In dritter Ordnung projizieren wir aus dem MSH in Gl. (7.16) (Parameter oben gegeben), den GSH in Tabelle 7-1. Hinsichtlich der Gegenüberstellung mit entsprechenden Parametern aus der Simulation der EPR-Spektren²⁰⁶ muss betont werden, dass unser Ziel hier nicht eine gute Übereinstimmung in allen Werten ist. Vielmehr streben wir Übereinstimmung zwischen MSH und GSH bezüglich der Resonanzfelder und der diabolischen Punkte an. Dennoch ist zwischen experimentellem GSH und PT3-GSH eine sehr deutliche Diskrepanz augenfällig, vor allem für B_4^0 , B_4^3 und B_6^3 . Die damit aufgeworfene Frage, inwiefern die GSH-Parameter durch die EPR-Spektren überhaupt eindeutig bestimmt sind, wollen wir jetzt beantworten.

Tabelle 7-1: Vergleich zwischen GSH-Parametern (alle Werte in cm⁻¹): (i) in PT3 aus dem MSH erhalten (Gl. (7.16), Parameter im Text gegeben), (ii) aus dem Fitting von HF-EPR-Spektren.²⁰⁶ Aufgrund von Symmetrie- und Spin-Auswahlregeln, sind die Werte aller übrigen Stevens-Parameter in PT3 Null.

	D	$B_4^0 / 10^{-6}$	$B_6^0 / 10^{-10}$	$B_4^3 / 10^{-4}$	$B_6^3 / 10^{-7}$	$B_6^6 / 10^{-7}$
PT3	-0.1751	+2.249	-2.13	+1.206	-0.618	+3.451
Exp.	-0.1845	+0.20	0.0^{a}	± 3.0	∓100	+5.5

^aDieser Parameter wurde im Fitting in Lit. 206 nicht benötigt.

Kapitel 7 Analytische Spinprojektion in dritter Ordnung der Störungstheorie und Anwendung auf einen trigonalen Nanomagneten



Abbildung 7-2: Berechnete Feldstärken (*W*-Band, 94 GHz) für Resonanzen $|M = -2\rangle \rightarrow |M = -1\rangle$, $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$, $|0\rangle \rightarrow |+1\rangle$, und $|+1\rangle \rightarrow |+2\rangle$ als Funktion des Azimuthalwinkels φ , des Winkels zwischen der Richtung des Magnetfeldes ($B_z = 0$) und der positiven *x*-Achse. Für die Berechnungen wurden der MSH (Parameter im Text, g = 2) und der PT3-GSH (Tabelle 7-1, g = 2) verwendet. Es ist *M* die Projektion des Gesamtspins ($\hat{\Sigma}$ im MSH, \hat{S} im GSH^[47]) auf die Feldrichtung, d.h. $M \approx \langle \hat{\Sigma} \cdot \mathbf{b} \rangle$, wobei **b** der Einheitsvektor in Feldrichtung ist. Mit unserer Vorzeichenkonvention für den Zeemanterm, sind die Vorzeichen der Projektionen *M* verglichen mit Lit. 206 gerade umgekehrt. Für den Übergang $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ ist exemplarisch auch die PT2-GSH-Kurve gezeigt (grün). Verglichen mit den Oszillationen in den MSH- und PT3-GSH-Kurven ist die PT2-Kurve nahezu isotrop. Abbildung adaptiert aus Lit. 15 (Copyright Wiley-VCH Verlag 2016).

In Abbildung 7-2 vergleichen wir MSH und PT3-GSH für die vier Resonanzen, deren Winkelmodulation experimentell aufgelöst ist. Die Übereinstimmung zwischen Many-Spin- und Giant-Spin-Modell ist offensichtlich ausgezeichnet. Die in Abbildung 7-2 für den Übergang $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ eingezeichnete PT2-GSH-Kurve zeigt deutlich, dass es

^[47] Hier und in Kapitel 9 verwende ich $\hat{\Sigma} = \sum_{i} \hat{\mathbf{s}}_{i}$ für den Gesamtspin, um Verwechslung mit dem Spinoperator $\hat{\mathbf{S}}$ des GSH zu vermeiden.

absolut notwendig ist, die Spinprojektion bis zur dritten Ordnung durchzuführen, denn die Winkelabhängigkeit wird hauptsächlich durch den $B_6^6 \hat{O}_6^6$ -Term verursacht. Es ist zu beachten, dass das GSH-Energiespektrum nicht nur für den hexagonalen Term $B_6^6 \hat{O}_6^6$, sondern auch für die trigonalen Terme $B_4^3 \hat{O}_4^3$ und $B_6^3 \hat{O}_6^3$ sechszählige Symmetrie bezüglich Drehungen des transversalen Feldes um die leichte Achse ($B_z = 0$) besitzt (Grund ist die Zeitumkehrinvarianz). Die dominante Bedeutung von $B_6^6 \hat{O}_6^6$ wird anhand von Abbildung 7-3 verständlich.



Abbildung 7-3: Im korrekten Maßstab dargestellte klassiche Anisotropie-Oberflächen für die lokalen ZFS-Tensoren in Fe₃Cr.

Die lokalen ZFS-Tensoren haben näherungsweise die Molekülachse (die z-Achse) als gemeinsame Hauptachse. Eine Drehung von \mathbf{D}_1 um 5° um die y-Achse und entsprechende Drehungen von \mathbf{D}_2 und \mathbf{D}_3 würden einen MSH mit höherer Symmetrie liefern, $D_3 \times C_2 = D_6$, denn eine reine C_2 -Drehung um die z-Achse (ohne Permutation) stellte dann eine zusätzliche Symmetrieoperation dar. Für einen solchen MSH ist in PT3 $B_6^6 \hat{O}_6^6$ der einzig erlaubte transversale Term, $B_4^3 \hat{O}_4^3$ und $B_6^3 \hat{O}_6^3$ sind mit der D_6 -Symmetrie nicht kompatibel.

7.5.3.2 Tunnelaufspaltungen und diabolische Punkte

Als zusätzlichen hochempfindlichen Test für die erwünschte gute Übereinstimmung zwischen MSH und PT3-GSH bezüglich der Beschreibung des effektiven S = 6 Grundzustandsmultipletts vergleichen wir die Orte diabolischer Punkte im dreidimensionalen Parameterraum des externen Magnetfeldes.^[48]

In Tabelle 7-2 vergleichen wir einige Punkte im Magnetfeldraum, an denen zwei Levels (im Rahmen der numerischen Genauigkeit) exakt entartet sind. Sorace et al.²⁰⁶ hatten für zwei DPs des " $M = \pm 6$ " Zustandspaars (n = 0 in Tabelle 7-1) eine deutliche Diskrepanz zwischen MSH und experimentellem GSH bemerkt. Dagegen sind die mit dem PT3-GSH vorhergesagten DPs jenen aus der Diagonalisierung des MSH sehr ähnlich. Der Unterschied zu den Vorhersagen des experimentellen GSH ist nicht verwunderlich, denn die Orte der DPs hängen empfindlich von den GSH-Parametern ab. Die ziemlich präzise Reproduktion der MSH-DPs durch den PT3-GSH bestätigt für das Fe₃Cr-System die Eignung von Spinprojektion dritter Ordnung.

Diese Aussage wird in Abbildung 7-4 zusätzlich verdeutlicht. Dort ist die Tunnelaufspaltung zwischen den niedrigsten beiden Sublevels $M = \pm 6$ als Funktion der *x*-Komponente B_x der magnetischen Feldstärke aufgetragen ($B_y = 0$). Eingelagert in Abbildung 7-4 ist ein Plot der Stärke B_z des kleinen longitudinalen Feldes, das benötigt wird, um die Tunnelaufspaltung für gegebenes B_x zu minimieren. In Abbildung 7-4 hängt das optimale B_z in guter Näherung kubisch von B_x ab.

Angesichts dieser Ergebnisse sollte sich also auch das Fitting von QTM-Experimenten durch Spinprojektion MSH \rightarrow GSH deutlich vereinfachen lassen, solange *S*-Mixing nicht so stark wird, dass die störungstheoretische Behandlung zusammenbricht. Für sehr schwach gekoppelte Systeme ist das GSH-Modell nicht mehr geeignet.^[49]

^[48] Obwohl diabolische Punkte im Allgemeinen noch andere Eigenschaften besitzen,^{221,222} reicht es hier aus, die DPs durch ihre Orte im Magnetfeldraum und die Nummern der beteiligten Energielevels (n und n+1) zu charakterisieren. Wir machen deshalb sprachlich keine Unterscheidung zwischen einem diabolischen Punkt und dem "Ort eines diabolischen Punkts".

^[49] Unsere Rechnungen für einen schwach gekoppelten Mn₄-Komplex²⁹⁵ deuten darauf hin, dass eine störungstheoretische Behandlung für dieses System nicht gültig ist.

Tabelle 7-2: Vergleich zwischen den Koordinaten im Magnetfeldraum (B_x, B_y, B_z) einiger diabolischer Punkte für Fe₃Cr (Werte in Tesla), direkt aus dem MSH oder dem PT3-GSH berechnet.^a

	MSH	PT3-GSH		
	(0.3019, 0.0, 0.000062)	(0.3039,0.0,0.000063)		
n = 0	{-5.93, +5.92}	{-5.93, +5.93}		
n = 0	(0.9033, 0.0, 0.0017)	(0.9170, 0.0, 0.0017)		
	{-5.37, +5.33}	{-5.36, +5.32}		
<i>n</i> = 1	(0.7296, 0.0, 0.1880)	(0.7401, 0.0, 0.1877)		
	{-4.42, +5.47}	{-4.42, +5.46}		
	(-0.7632, 0.0, 0.1862)	(-0.7732, 0.0, 0.1857)		
	{-4.35, +5.45}	{-4.34, +5.44}		
<i>n</i> = 3	(-0.5167, 0.0, 0.5630)	(-0.5224, 0.0, 0.5615)		
	{-2.43, +5.59}	{-2.42, +5.58}		
	(-0.0966, 0.0, 0.5615)	(-0.0958, 0.0, 0.5600)		
	{-2.97, +5.98}	{-2.98, +5.98}		
	(0.4355, 0.0, 0.5629)	(0.4433, 0.0, 0.5615)		
	{-2.60, +5.69}	{-2.59, +5.69}		
	(-0.0669, 0.0, 0.1876)	(-0.0664, 0.0, 0.1871)		
	{-3.97, +4.98}	{-3.99, +4.99}		

^aDPs existieren zwischen Energielevels *n* und (*n* + 1); für gegebenes Magnetfeld sind die Zustände nach aufsteigender Energie durchnummeriert, beginnend mit *n* = 0. Die Operatoren $\hat{\Sigma}_z$ (für den MSH) bzw. \hat{S}_z (für den GSH) wurden am jeweiligen DP im Unterraum der beiden entarteten Zustände diagonalisiert und die resultierenden Eigenwerte sind in der Tabelle in geschwungenen Klammern angegeben. Für jeden in dieser Tabelle spezifizierten Punkt existieren fünf weitere (die nicht angegeben sind), welche sich durch Drehungen um $\varphi = 2\pi/3$ und $\varphi = 4\pi/3$ um die *z*-Achse bzw. Inversion am Koordinatenursprung ergeben (s. dazu auch Abbildung 7-5). Das von der Gesamtheit aller diabolischen Punkte aufgespannte Muster hat im Magnetfeldraum die Punktgruppensymmetrie $D_3 \times C_i = D_{3d}$.

Kapitel 7 Analytische Spinprojektion in dritter Ordnung der Störungstheorie und Anwendung auf einen trigonalen Nanomagneten



Abbildung 7-4: Dekadischer Logarithmus der Tunnelaufspaltung Δ im $M = \pm 6$ Dublett von Fe₃Cr als Funktion von B_x , berechnet mit dem MSH (Parameter im Text gegeben) bzw. dem PT3-GSH (Tabelle 7-1). Es sind zwei DPs aus Tabelle 7-2 (n = 0) zu erkennen. Eingefügt ist ein Plot der kleinen longitudinalen Feldstärke B_z , welche die Tunnelaufspaltung als Funktion von B_x minimiert ($B_y = 0$). Abbildung adaptiert aus Lit. 15 (Copyright Wiley-VCH Verlag 2016).



Abbildung 7-5: Illustration der trigonalen Molekülsymmetrie von Fe₃Cr anhand der Tunnelaufspaltung Δ in Abhängigkeit des transversalen Magnetfeldes (B_x , B_y), zwischen Zuständen 3 und 4 (s. Beschriftung von Tabelle 7-2; drei der dort gegebenen DPs für n = 3 sind in der Abbildung links zu erkennen). Links ist der dekadische Logarithmus von Δ als Funktion von B_x und B_y dargestellt, rechts die longitudinale Feldstärke B_z , die Δ für gegebenes (B_x , B_y) minimiert. Abbildung adaptiert aus Lit. 15.

Die Tunnelaufspaltung Δ zwischen zwei Zuständen als Funktion des Magnetfeldes spiegelt sehr schön die Molekülsymmetrie wider. Abbildung 7-5 (s. auch Fig. 8 in Lit. 206) zeigt die Ergebnisse der Minimierung von Δ zwischen Zuständen n=3 und n=4 als Funktion von B_z für gegebenes transversales Feld (B_x, B_y) .

7.5.3.3 Feldabhängige GSH-Terme

Zusätzlich haben wir die Auswirkungen des S-Mixing auf feldabhängige Terme untersucht. Wenn alle lokalen g-Tensoren isotrop und identisch sind, kommutiert die Summe der lokalen Zeeman-Terme im MSH mit $\hat{\Sigma} = \sum_{i} \hat{s}_{i}$, verursacht also kein S-Mixing. Bis zur zweiten Ordnung erhält man dann im GSH einen Zeeman-Operator $\mu_{R}g\mathbf{B}\cdot\hat{\mathbf{S}}$ (isotroper g-Tensor, selber g-Wert wie für die einzelnen Zentren). Sofern im MSH keine Zeeman-Terme höherer Ordnung vorkommen (kubisch in den Spinoperatoren, k = 3), treten entsprechende Terme auch im PT2-GSH nicht auf. Hingegen ergibt sich in dritter Ordnung eine Feldabhängigkeit des GSH über Kreuzterme der Form $\hat{P}_{\tau}\hat{H}_{\text{ZES}}\hat{P}_{\tau'}\hat{H}_{\text{ZES}}\hat{P}_{\tau'}\hat{H}_{\text{ZES}}\hat{P}_{\tau}$, wobei $\tau' = \tau''$ und $\tau' \neq \tau$; die Störung $\hat{H}^{(1)}$ ist eine Summe aus lokalen ZFS- und Zeeman-Termen, $\hat{H}^{(1)} = \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{Zee}$. In $\hat{\bar{H}}_3$ tritt nur für die Tensoren $\mathbf{h}^{3(k)}$ mit ungeradem k eine Feldabhängigkeit auf, die $\mathbf{h}^{3(k)}$ mit geradem k bleiben gegenüber $\mathbf{B} = 0$ unverändert. Waldmann und Güdel⁷⁴ haben mit darauf hingewiesen, Recht dass die Simulation von **HF-EPR-Spektren** austauschgekoppelter Cluster die Inklusion eines biquadratischen feldabhängigen Terms SB^2S oder eines Zeeman-Terms höherer Ordnung BS^3 erfordern kann.^[50] Mit isotropen und identischen lokalen g-Tensoren tritt ein Term SB^2S bis zur dritten Ordnung aber nicht auf (gerade Tensorstufe).

Für Fe₃Cr wurden experimentell folgende lokale *g*-Tensoren bestimmt:²⁰⁶ $g_{\text{Fel}} = g_{\text{Fe2}} = g_{\text{Fe3}} = 2.005$ (isotrop), $g_{\text{Cr,xx}} = g_{\text{Cr,yy}} = 1.968$ und $g_{\text{Cr,zz}} = 1.978$. Für eine

^[50] SB^2S meint einen Term $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, mit einem symmetrischen spurlosen Tensor \mathbf{H} , dessen Komponenten proportional zu B^2 (dem Quadrat der Feldstärke) sind. Der Term BS^3 wird unten bestimmt.

beliebige Feldrichtung können damit Austauschmultipletts durch die Zeeman-Wechselwirkung gemischt werden. Weil die Abweichungen von g = 2 allerdings sehr gering sind, bleibt ein Term SB^2S selbst für die höchsten experimentell verwendeten Feldstärken ($B \approx 6$ T) völlig vernachlässigbar.^[51] Etwas größere Auswirkungen hat *S*-Mixing auf den effektiven Zeeman-Term $\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{\hat{S}}$. Wenn die *z*-Achse entlang der Molekülachse orientiert ist, ist der Tensor **g** in dritter Ordnung (bzw. in beliebiger Ordnung) diagonal. Die Hauptachsenwerte sind in PT3: $g_{xx} = g_{yy} = 2.011$ und $g_{zz} = 2.005$.^[52] Diese Werte sind gegenüber Spinprojektion im Strong-Exchange-Limit ($g_{xx} = g_{yy} = 2.013$ und $g_{zz} = 2.011$) nur leicht verändert. Zusätzlich konnten wir einen Zeeman-Term höherer Ordnung quantifizieren (symbolisch bezeichnet mit BS^3), der zum PT3-GSH addiert wird:

$$\mu_{B}\alpha B_{z}\hat{O}_{3}^{0} + \mu_{B}\beta (B_{x}\hat{O}_{3}^{1} + B_{y}\hat{O}_{3}^{-1}) + \mu_{B}\gamma (B_{x}\hat{O}_{3}^{2} + B_{y}\hat{O}_{3}^{-2}) + \mu_{B}\varepsilon B_{z}\hat{O}_{3}^{3}$$
(7.17)

mit den dimensionslosen Zahlen $\alpha = 3.817 \times 10^{-5}$, $\beta = 3.236 \times 10^{-5}$, $\gamma = 3.131 \times 10^{-5}$, $\varepsilon = 1.044 \times 10^{-5}$ und kubischen Stevens-Operatoren:²²⁵

$$\hat{O}_3^0 = \hat{S}_z + 5\hat{S}_z^3 - 3S(S+1)\hat{S}_z \tag{7.18}$$

$$\hat{O}_{3}^{1} = \frac{1}{2} \left\{ 5(-\hat{S}_{-} + \hat{S}_{+})\hat{S}_{z} + 5(\hat{S}_{-} + \hat{S}_{+})\hat{S}_{z}^{2} - (\hat{S}_{-} + \hat{S}_{+})[-2 + S(S+1)] \right\}$$
(7.19)

$$\hat{O}_{3}^{-1} = -\frac{1}{2}i\left\{5(\hat{S}_{-} + \hat{S}_{+})\hat{S}_{z} + 5(-\hat{S}_{-} + \hat{S}_{+})\hat{S}_{z}^{2} + (\hat{S}_{-} - \hat{S}_{+})[-2 + S(S+1)]\right\}$$
(7.20)

$$\hat{O}_{3}^{2} = \frac{1}{2} \left[\hat{S}_{-}^{2} (-1 + \hat{S}_{z}) + \hat{S}_{+}^{2} (1 + \hat{S}_{z}) \right]$$
(7.21)

$$\hat{O}_{3}^{-2} = -\frac{1}{2}i\left[-\hat{S}_{-}^{2}(-1+\hat{S}_{z})+\hat{S}_{+}^{2}(1+\hat{S}_{z})\right]$$
(7.22)

$$\hat{O}_{3}^{3} = \frac{1}{2} \left(\hat{S}_{-}^{3} + \hat{S}_{+}^{3} \right)$$
(7.23)

Die Inklusion des Terms (7.17) verursacht kleine vertikale Verschiebungen der jeweiligen Resonanzfeld-Kurven in Abbildung 7-2. Dieser Effekt wird beinahe exakt

^[51] Bis zur zweiten Ordnung stammt SB^2S ausschließlich aus S-Mixing durch die Zeeman-Wechselwirkung. Erst in dritter Ordnung tragen ZFS/Zeeman-Kreuzterme bei.

^[52] Mit isotropen lokalen *g*-Tensoren mit g = 2 erhalten wir in PT3: $g_{xx} = 1.998$, $g_{yy} = 1.998$, $g_{zz} = 1.995$.

kompensiert durch eine gegensätzliche Verschiebung (zu größerem Feld), die durch die beschriebene Abweichung des Tensors **g** von seiner Form im Strong-Exchange-Limit hervorgerufen wird. Aus praktischer Sicht ist es im Hinblick auf die konkreten HF-EPR-Experimente damit gerechtfertigt, Spinprojektion im Strong-Exchange-Limit auf die Zeeman-Wechselwirkung anzuwenden und den Zeeman-Term höherer Ordnung BS^3 zu vernachlässigen. Der zur Simulation von HF-EPR-Daten verwendete GSH ist im Fall von Fe₃Cr also nicht unvollständig.

7.5.4 Fazit

Sorace et al.²⁰⁶ hatten bemerkt, dass MSH und GSH (Tabelle 7-1) gleichermaßen gut zur Simulation der EPR-Spektren geeignet sind. Unser PT3-GSH stimmt sehr gut mit dem MSH überein (nicht nur in Bezug auf die konkreten HF-EPR-Experimente), weicht aber stark vom "experimentellen" GSH ab. Weil es einerseits nicht möglich ist, ohne zusätzliche Anhaltspunkte die transversale Anisotropie des GSH mittels HF-EPR-Spektroskopie eindeutig zu bestimmen, andererseits das vorgeschlagene Many-Spin-Modell²⁰⁶ (parametrisiert hauptsächlich auf Grundlage früherer unabhängiger Experimente^{33,226}) plausibel erscheint, schlagen wir vor, dass unser gegenwärtig hergeleiteter Satz von PT3-GSH-Parametern den "experimentellen" Parametern vorzuziehen ist.

Gegenwärtig ist es nicht nötig, zusätzliche MSH-Terme einzubeziehen, aber es sei angemerkt, dass in genäherter D_6 -Symmetrie für den antisymmetrischen Austausch (Fe-Cr und Fe-Fe) lediglich zwei zusätzliche (reelle) Parameter benötigt würden. Lokale ZFS der Stufe 4 (an den einzelnen Fe³⁺-Zentren) könnte schon in PT1 zu B_4^q beitragen. Weil an den Fe³⁺-Zentren aber keine Bahnentartung vorliegt, sollte lokale k = 4 ZFS keine Rolle spielen.^{227,228} Außerdem ist auch der entsprechende Projektionskoeffizient bezüglich des S = 6 Grundzustandsmultipletts klein, $\Gamma_4(Fe) = \langle \tau S \| \hat{\mathbf{T}}^{(4)}(\mathbf{s}_{Fe}) \| \tau S \rangle / \langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(4)} \| S \rangle = \frac{19}{2548}$.

7.6 "BIDIREKTIONALE" ABBILDUNG GSH↔MSH

Im Rahmen des beschriebenen MSH-Modells für den Fe₃Cr-Komplex, erlaubt uns die Transparenz der analytischen Ausdrücke für \hat{H}_1 ,¹² \hat{H}_2 ⁷⁴ und \hat{H}_3 (Gl. (7.12)), die GSH-Parameter als Funktionen der ZFS-Parameter des MSH zu formulieren.

Dazu wollen wir uns den führenden axialen GSH-Parameter D sowie die für die transversale Anisotropie wichtigsten beiden Parameter B_4^3 und B_6^6 ansehen. Es ist zunächst festzustellen, dass sich D und B_4^3 in höherer Ordnung nur geringfügig ändern: Im Strong-Exchange-Limit (PT1) erhalten wir D = -0.1764 cm⁻¹, in PT2 ergibt sich $B_4^3 = 1.177 \times 10^{-4}$ cm⁻¹, nahe an den in Tabelle 7-1 gesammelten PT3-Resultaten.

In PT1 ist *D* für den S = 6 Grundzustand von den genauen Werten der Kopplungskonstanten unabhängig, solange die drei Fe-Spinzentren ferromagnetisch zu $S_{123} = \frac{15}{2}$ gekoppelt sind. Verwendung von reduzierten Wigner-Rotationsmatrizen und Ausnutzung der Molekülsymmetrie ergibt dann auf einfache Weise:

$$D = 3\Gamma_2(\text{Fe}_1) \left[\frac{1}{2} d(3\cos^2\beta - 1) + \frac{3}{2}e\sin^2\beta \right] + \Gamma_2(\text{Cr})D_{\text{Cr}}$$
(7.24)

In Gl. (7.24) ist $\Gamma_2(s)$ der k = 2 Projektionskoeffizient des Zentrums *s*, $\Gamma_2(s) = \langle \tau S \| \hat{\mathbf{T}}^{(2)}(s) \| \tau S \rangle / \langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(2)} \| S \rangle$. Für das S = 6 Multiplett: $\Gamma_2(\text{Fel}) = \Gamma_2(\text{Fe2}) = \Gamma_2(\text{Fe3}) = \frac{34}{245}$, $\Gamma_2(\text{Cr}) = \frac{1}{35}$ (berechnet nach dem Racah-Formalismus der sukzessiven Entkopplung¹²). Der Eulerwinkel β (vgl. Fig. 7 in Lit. 206; $\alpha = \gamma = 0$) definiert eine Drehung um die *y*-Achse (dies ist eine Hauptachse des Tensors \mathbf{D}_{Fel}). Sei \mathbf{D}_{Fel} vor dieser Drehung diagonal, mit $d \equiv 3D_{\text{Fel},zz}/2$ (axial) bzw. $e \equiv D_{\text{Fel},xx} - D_{\text{Fel},yy}$ (rhombisch). Mit d = -0.465 und e = 0.337 (in cm⁻¹) erhalten wir den oben spezifizierten (nicht-diagonalen) Tensor \mathbf{D}_{Fel} durch eine $\beta = 5^\circ$ -Drehung um die *y*-Achse.

In PT2 ist B_4^3 proportional zu einer Funktion der Variablen *d*, *e* und β :

$$B_4^3 \propto \left[(d-e)\sin^2\beta + 2e \right] (d-e)\sin 2\beta \tag{7.25}$$

Die Proportionalitätskonstante kann aus einem praktisch beliebigen Wertesatz für *d*, *e* und β berechnet werden und hängt nur von den Kopplungskonstanten ab. Mit den oben gegebenen $J_{\text{Fe-Fe}}$ und $J_{\text{Fe-Cr}}$ erhalten wir:

$$B_4^3 = -1.2658 \times 10^{-3} \left[(d-e)\sin^2 \beta + 2e \right] (d-e)\sin 2\beta$$
(7.26)

Auf ähnliche Weise findet man in PT3:

$$B_6^6 = 1.1584 \times 10^{-6} \left[(d-e)\sin^2 \beta + 2e \right]^3$$
(7.27)

Wenn wir jetzt D, B_4^3 , B_6^6 und D_{Cr} als gegeben betrachten, können die nichtlinearen Gleichungen (7.24), (7.26) und (7.27) numerisch gelöst werden, sofern eine geeignete Startnäherung für die Variablen *d*, *e* und β gemacht wird. Mit dem dann vollständig parametrisierten MSH, können die fehlenden Werte B_4^0 , B_6^0 und B_6^3 in PT3 erhalten werden. Ein konkretes Beispiel für die Anwendung dieses Schemas ist im Begleitmaterial zu Lit. 15 gegeben.

Etwas kompliziertere Gleichungen für B_4^0 , B_6^0 oder B_6^3 als Funktionen von d, e, β und D_{Cr} könnten verwendet werden, um durch Vorgabe eines zusätzlichen GSH-Parameters neben d, e und β auch D_{Cr} unabhängig zu bestimmen.

Für die numerische Simulation von Spektren hochsymmetrischer austauschgekoppelter Spincluster könnten die dargelegten Überlegungen von großem Nutzen sein. Insbesondere für die simultane Anpassung von Einkristall-EPR-Spektren in longitudinalem bzw. transversalem Feld erscheinen deutliche Vereinfachungen möglich. Wenn ein Satz von Austauschkopplungskonstanten vorliegt (z.B. aus anderen Experimenten oder aus quantenchemischen Rechnungen), genügt es, nur die Werte einer kleinen Anzahl unabhängiger GSH-Parameter vorzugeben. Durch Lösung des Heisenberg-Hamiltonoperators und anschließende störungstheoretische Abbildung GSH \rightarrow MSH, können aus dem so erhaltenen MSH wiederum durch Spinprojektion die Werte für die übrigen GSH-Parameter gewonnen werden. Schlussendlich wird der dann vollständig parametrisierte GSH auf seine Eignung zur Beschreibung von experimentellen Daten getestet. Wir erwarten, dass die Reduktion der Anzahl freier GSH-Parameter, die durch die beschriebene "bidirektionale" Abbildung zwischen MSH und GSH erreicht wird, deutliche Einsparungen in der zur Spektrensimulation benötigten Rechenzeit gestatten könnte.

7.7 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In diesem Kapitel haben wir in dritter Ordnung Störungstheorie einen analytischen Ausdruck für die Konstruktion eines GSH hergeleitet, der ein anisotropes Multiplett eines spingekoppelten Clusters mit dominanter isotroper Austauschkopplung beschreibt. Dies gestattet eine effiziente Behandlung der lokalen Nullfeldaufspaltung über k = 2,4,6 ZFS-Terme im GSH. Als relevantes Anwendungsbeispiel wählten wir den kürzlich durch HF-EPR charakterisierten trigonalen Fe₃Cr-Cluster. Ausgehend von einem zuvor in einer Reihe komplementärer Experimente bestimmten MSH, erhalten wir in PT3-Spinprojektion Parameter, die sich deutlich von jenen aus der Simulation von EPR-Spektren unterscheiden, zur Beschreibung der experimentell beobachteten transversalen Anisotropie aber ebenso gut geeignet sind. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen MSH und PT3-GSH hinsichtlich der diabolischen Punkte im Magnetfeldraum begründet zusätzlich die vorgeschlagene Revision der experimentellen GSH-Parameter zugunsten unseres störungstheoretisch gewonnenen Parametersatzes. Andererseits konnten wir zeigen, dass selbst für die hohen Feldstärken des EPR-Experiments keine zusätzlichen feldabhängigen Terme in den GSH aufgenommen werden müssen, denn die einzelnen Zentren haben sehr ähnliche, annähernd isotrope g-Tensoren.

Zuletzt soll noch einmal betont werden, dass MSH und GSH keineswegs gegensätzliche oder konkurrierende Modelle sind. Im Gegensatz zum GSH liefert der MSH direkt mikroskopische Einsichten, das Fitting experimenteller Daten ist aber ineffizient. Der Umweg über einen aus dem MSH abgeleiteten GSH kann die notwendigen Berechnungen vereinfachen und damit mitunter erst ermöglichen. Dass es sich bei dieser Prozedur auch konzeptionell gar nicht um einen Umweg handeln muss, haben wir durch unseren Vorschlag einer "bidirektionalen" Abbildung zwischen beiden Modellen gezeigt. Wenn einige MSH-Parameter, typischerweise die Austauschkopplungen, *a priori* bekannt sind, verringert sich so die Anzahl freier GSH-Parameter. Verglichen mit der alleinigen Verwendung eines GSH (mit einer größeren Zahl freier Parameter), ist die *simultane* Anpassung durch GSH und MSH effizienter. Dass ein vernünftiger MSH aus der Anpassung erhalten wird (mit typischen ZFS-Tensoren etc.) ist ein nützliches Kriterium für die Gültigkeit des GSH, vor allem wenn die Parameter des letzteren durch ein spezifisches Experiment nicht eindeutig bestimmt sind. Kapitel 7 Analytische Spinprojektion in dritter Ordnung der Störungstheorie und Anwendung auf einen trigonalen Nanomagneten

8 Exakte Spinprojektion für Dubletts und Tripletts

Wenn im Many-Spin-Modell isotrope Austauschkopplung und anisotrope Nullfeld-Terme von vergleichbarer Größenordnung sind, kann die Spinprojektion nicht mehr störungstheoretisch durchgeführt werden. Es bleibt aber möglich, eine Gruppe von $(2\tilde{S}+1)$ Zuständen durch einen Pseudospin-Hamiltonoperator zu beschreiben. Besonders praktisch ist dieses Vorgehen für Kramers-Systeme: Sofern die Nullfeldaufspaltung zwischen verschiedenen Kramers-Dubletts groß ist gegen die Zeeman-Aufspaltung, werden EPR-Spektren gewöhnlich mittels eines $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Hamiltonoperators angepasst, der die beiden Zustände formal wie ein $S = \frac{1}{2}$ System behandelt, ungeachtet ihres tatsächlichen Spins.

Im MSH-Modell sind bereits früher $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Hamiltonoperatoren konstruiert worden, welche die Zeeman-Aufspaltung als Funktion des externen Feldes in der Dublettbasis exakt beschreiben. Die erst in jüngerer Zeit aufgeworfene Frage nach den Vorzeichen der einzelnen Hauptwerte des effektiven *g*-Tensors (und der Hyperfein-Tensoren) ist in diesem Zusammenhang bisher jedoch nie untersucht worden.

Die Spinpermutations-Doppelgruppe (Kapitel 6) wende ich hier zur direkten Definition des $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospins an: Anhand ihres Verhaltens unter Zeitumkehr und unitären Symmetrieoperationen werden Eigenzustände des Nullfeld-Hamiltonoperators Pseudospinfunktionen zugeordnet. Behandelt werden theoretische Modellsysteme unterschiedlicher Symmetrie sowie konkret auch zwei experimentell untersuchte Mn-Mn-Cluster, deren $S = \frac{1}{2}$ Grundzustände recht deutlich durch *S*-Mixing (s. Abschnitt 2.2.2 und Kapitel 7) gestört sind. Zum Vergleich mit der exakten Behandlung führe ich die Spinprojektion auch störungstheoretisch durch, unter Verwendung bekannter analytischer Gleichungen, die jedoch oft fehlerhaft angegeben und offenbar nie explizit hergeleitet wurden. Eine Herleitung und Erweiterung dieser Gleichungen stelle ich daher im Anhang zu diesem Kapitel vor.

Neben der nicht-störungstheoretischen (exakten) Spinprojektion für Dubletts beschäftige ich mich auch – für das MSH-Modell zum ersten Mal – mit der entsprechenden exakten Spinprojektion für ein Zustands-Triplett eines nicht-Kramers-Systems. Die eindeutige Definition des $\tilde{S} = 1$ Pseudospins erfolgt dort indirekt, indem die effektiven g-Werte, ausgehend vom Grenzfall starken isotropen Austauschs, bis zum interessierenden Punkt im MSH-Parameterraum nachverfolgt werden.

8.1 Spinprojektion für Kramers-Dubletts

Ein Spincluster mit ungerader Elektronenzahl soll durch einen anisotropen MSH beschrieben sein. Wenn die Symmetrie nicht zu hoch ist, besteht im MSH-Energiespektrum im Nullfeld nur Kramers-Entartung. Diese Entartung innerhalb des Kramers-Paars $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ wird erst durch die Zeeman-Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld oder durch die Hyperfeinwechselwirkung mit einem Kernspin aufgehoben. Sofern solche Störungen klein sind im Vergleich zum energetischen Abstand zu anderen Nullfeld-Levels, können sie durch einen $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospin-Hamiltonoperator beschrieben werden.⁷⁰

Betrachten wir zunächst ein Teilchen mit $S = \frac{1}{2}$. Mit der Definition des Zeitumkehroperators $\Theta = K_0 e^{-i\pi \hat{S}_y}$ (vgl. Gl. (8.1) für ein System aus mehreren Spins; K_0 ist der Operator der komplexen Konjugation) gilt für die beiden Zustände des Systems (in der Condon-Shortley-Phasenkonvention wird \hat{S}_y dargestellt durch $\frac{1}{2}\sigma_y$): $\Theta |S = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle = |S = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle$. Da für ein Kramers-System $\Theta^2 = -1$ gilt, ist $\Theta |S = \frac{1}{2}, M = -\frac{1}{2}\rangle = -|S = \frac{1}{2}, M = +\frac{1}{2}\rangle.$

Ein Zustandspaar $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ aus der exakten Diagonalisierung des Nullfeld-MSH erfüllt dieselben Zeitumkehrbeziehungen, bis auf eine Phase: $\Theta|+\rangle = e^{i\varphi}|-\rangle$. Es kann eine Anpassung der Phase so vorgenommen werden, dass sich $|+\rangle$ und $|-\rangle$ unter Θ transformieren wie die $S = \frac{1}{2}$ Zustände $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ und $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$, d.h. $\Theta|+\rangle = |-\rangle$, $\Theta|-\rangle = -|+\rangle$. Dies ist ein erster Schritt zu einer eindeutigen Definition des $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospins, mit der ich mich in diesem Kapitel im Grenzfall hoher Symmetrie beschäftige (Γ -Pseudospin⁷³).

Für das Many-Spin-System ist der Zeitumkehroperator Θ in Gl. (8.1) definiert:

$$\Theta = K_0 \prod_n e^{-i\hat{s}_{n,y}\pi}$$
(8.1)

Dabei ist K_0 der Operator der komplexen Konjugation und das Produkt (das *direkte* Produkt) läuft über alle Zentren *n*. In der Condon-Shortley-Phasenkonvention gilt:

$$\left\langle S, -M \left| e^{-i\pi \hat{S}_{y}} \right| S, M \right\rangle = (-1)^{S-M}$$
(8.2)

Für die Anwendung von Θ auf einen MSH-Zustand, welcher als Linearkombination von ungekoppelten Basiszuständen geschrieben wird, haben wir dann:

$$\Theta\left\{c_{1}\left|m_{1,1}\right\rangle\left|m_{1,2}\right\rangle\cdots\left|m_{1,N}\right\rangle+c_{2}\left|m_{2,1}\right\rangle\left|m_{2,2}\right\rangle\cdots\left|m_{2,N}\right\rangle+\cdots\right\}\right.$$

$$=\left(-1\right)^{\sum_{n}(s_{n}-m_{1,n})}c_{1}^{*}\left|-m_{1,1}\right\rangle\left|-m_{1,2}\right\rangle\cdots\left|-m_{1,N}\right\rangle$$

$$+\left(-1\right)^{\sum_{n}(s_{n}-m_{2,n})}c_{2}^{*}\left|-m_{2,1}\right\rangle\left|-m_{2,2}\right\rangle\cdots\left|-m_{2,N}\right\rangle+\cdots$$
(8.3)

Da die Spinoperatoren ungerade unter Zeitumkehr sind, $\Theta \hat{\mathbf{s}}_i \Theta^{-1} = -\hat{\mathbf{s}}_i$, haben ihre Erwartungswerte in den (bis auf eine Phase) Kramers-konjugierten Zuständen $|+\rangle$ und $|-\rangle$, $\Theta |+\rangle = e^{i\varphi} |-\rangle$, umgekehrtes Vorzeichen, d.h. $\langle +|\hat{\mathbf{s}}_i|+\rangle = -\langle -|\hat{\mathbf{s}}_i|-\rangle$.⁷⁰ Die Matrixdarstellung $\mathbf{s}_{i,q}$ der kartesischen Komponente q eines lokalen Spinoperators $\hat{\mathbf{s}}_i$ ist in der Basis $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ also spurlos. Es kann $\mathbf{s}_{i,q}$ dann nach den drei Pauli-Matrizen (Gl. (8.4)) entwickelt werden, Gl. (8.5).

$$\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(8.4)

$$\mathbf{s}_{i,q} = \frac{1}{2} \left(M_{i,q}^{1} \mathbf{\sigma}_{1} + M_{i,q}^{2} \mathbf{\sigma}_{2} + M_{i,q}^{3} \mathbf{\sigma}_{3} \right)$$
(8.5)

Die reellen Entwicklungskoeffizienten für die drei kartesischen Komponenten werden in einer Matrix \mathbf{M}_i gesammelt:²²⁹

$$\mathbf{M}_{i} = \begin{pmatrix} M_{i,x}^{1} & M_{i,x}^{2} & M_{i,x}^{3} \\ M_{i,y}^{1} & M_{i,y}^{2} & M_{i,y}^{3} \\ M_{i,z}^{1} & M_{i,z}^{2} & M_{i,z}^{3} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} \operatorname{Re}\langle +|\hat{s}_{i,x}|-\rangle & -\operatorname{Im}\langle +|\hat{s}_{i,x}|-\rangle & \langle +|\hat{s}_{i,x}|+\rangle \\ \operatorname{Re}\langle +|\hat{s}_{i,y}|-\rangle & -\operatorname{Im}\langle +|\hat{s}_{i,y}|-\rangle & \langle +|\hat{s}_{i,y}|+\rangle \\ \operatorname{Re}\langle +|\hat{s}_{i,z}|-\rangle & -\operatorname{Im}\langle +|\hat{s}_{i,z}|-\rangle & \langle +|\hat{s}_{i,z}|+\rangle \end{pmatrix}$$
(8.6)

Wir interessieren uns zunächst für den Zeeman-Operator $\hat{H}_{Zee} = -\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{\mu}}$ für die Wechselwirkung zwischen dem externen Magnetfeld **B** und dem magnetischen Moment $\hat{\mathbf{\mu}} = -\mu_B \sum_i \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$.

Nun kann formal ein $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospin eingeführt werden.⁷⁰ Dieser ist über seine Matrixdarstellung in der Basis $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ definiert, $\tilde{S} = \frac{1}{2}\sigma$, mit dem Pauli-Vektor $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)^T$. In der Pseudospin-Formulierung schreiben wir:

$$\mathbf{H}_{\text{Zee}} = \boldsymbol{\mu}_{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$
(8.7),

$$\mathbf{g} \equiv \sum_{i} \mathbf{g}_{i} \cdot \mathbf{M}_{i} \tag{8.8};$$

das magnetische Moment ist $\boldsymbol{\mu} = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$.

Die hiermit verbundene Zuordnung zwischen MSH-Eigenzuständen und Pseudospin-Zuständen, $|+\rangle \leftrightarrow |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = \frac{1}{2}\rangle$ und $|-\rangle \leftrightarrow |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2}\rangle$, ist zunächst nicht eindeutig (s.u.).

Bei gegebenem Feld **B** ist die Zeeman-Aufspaltung eindeutig bestimmt durch den symmetrischen Tensor $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$, der durch eine geeignete Drehung des Koordinatensystems diagonalisiert werden kann;⁷⁰ die positiven Wurzeln aus den (nichtnegativen) Eigenwerten von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ sind: $|g_X| \leq |g_Y| \leq |g_Z|$. Die Eigenvektoren von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ definieren das magnetische Hauptachsensystem: Die Zeeman-Aufspaltung als Funktion der Orientierung von **B** ist stationär für ein Feld entlang einer der Hauptachsen: Sie besitzt ein Minimum bzw. ein Maximum für ein Feld entlang *X* bzw. *Z*, einen Sattelpunkt entlang *Y*.⁷³ Ferner bestimmt das Vorzeichen von det **g** die Richtung der Präzession von $\langle \hat{\mathbf{\mu}} \rangle$ um das externe Magnetfeld **B**.⁷⁰ Unter einer beliebigen unitären Transformation der Basis sind sowohl $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ als auch det $\mathbf{g} = g_X g_Y g_Z$ invariant.

Ein erster Schritt zu einer eindeutigen Definition des Pseudospins \tilde{S} , und damit von g, ist die Forderung, dass $\Theta |+\rangle = |-\rangle$. Dann sind $|+\rangle$ und $|-\rangle$ bis auf eine *unimodulare* unitäre Transformation bestimmt, welche die geforderten Zeitumkehrbeziehungen intakt lässt:⁷⁰

$$\begin{pmatrix} |+'\rangle\\ |-'\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b\\ -b^* & a^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |+\rangle\\ |-\rangle \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1$$

$$(8.9)$$

Unter einer Drehung des Koordinatensystems, die durch eine orthogonale 3×3 Matrix **R** charakterisiert wird, transformiert sich das magnetische Moment wie ein Vektor:

$$\boldsymbol{\mu}_{q} \to \boldsymbol{\mu}_{q}' = \sum_{r} R_{qr} \boldsymbol{\mu}_{r}$$
(8.10)

Wenn definiert wird, dass sich der Pseudospin unter Drehungen wie ein echter Spin $S = \frac{1}{2}$ transformiert, mit einer Drehung **R** also eine unitäre unimodulare Transformation nach Gl. (8.9) verbunden wird, sodass:

$$\tilde{S}_q \to \tilde{S}'_q = \sum_r R_{qr} \tilde{S}_r \tag{8.11},$$

also

$$\boldsymbol{\mu}' = \mathbf{R} \cdot \boldsymbol{\mu} = -\mu_B \mathbf{R} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}} = -\mu_B \mathbf{R} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}^{-1} \cdot \mathbf{R} \cdot \tilde{\mathbf{S}} = -\mu_B \mathbf{g}' \cdot \tilde{\mathbf{S}}'$$
(8.12),

dann ist \mathbf{g} ein Tensor, denn $\mathbf{g}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}^{-1}$.

Über eine Transformation nach Gl. (8.9) kann die Zuordnung $|+\rangle \leftrightarrow |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = \frac{1}{2} \rangle$ und $|-\rangle \leftrightarrow |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2} \rangle$ so getroffen werden, dass durch eine geeignete Drehung des räumlichen Koordinatensystems die Matrix **g** auf Diagonalform gebracht werden kann.⁷⁰ Damit ist der experimentelle $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Ansatz gerechtfertigt: Für die Anpassung von Spektren wird für $\mathbf{H}_{\text{Zee}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{\tilde{S}}$ im magnetischen Hauptachsensystem die Form Gl. (8.13) angenommen.

$$\mathbf{H}_{\text{Zee}} = \boldsymbol{\mu}_{B} \mathbf{B} \cdot \begin{pmatrix} g_{X} & 0 & 0 \\ 0 & g_{Y} & 0 \\ 0 & 0 & g_{Z} \end{pmatrix} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$
(8.13)

Das Produkt $g_X g_Y g_Z$, welches den Drehsinn von $\langle \hat{\mu} \rangle$ um die Achse des Magnetfeldes angibt, kann nach Gleichung 7 aus Lit. 230 erhalten werden (hier leicht abgeändert übernommen):

$$\frac{g_X g_Z}{g_Y} \boldsymbol{\mu}_Y = -\frac{i}{\mu_B} \left(\boldsymbol{\mu}_X \cdot \boldsymbol{\mu}_Z - \boldsymbol{\mu}_Z \cdot \boldsymbol{\mu}_X \right)$$
(8.14)

Die Beziehung Gl. (8.14) zwischen den Matrixdarstellungen der Komponenten von μ entlang der magnetischen Hauptachsen ist auch für den $\tilde{S} = 1$ Pseudospin gültig.²³⁰ Das Vorzeichen von $g_X g_Y g_Z$ ergibt sich also aus einem einzelnen (nichtverschwindenden) Matrixelement von $[\mu_Z, \mu_X]$ bzw. μ_Y :

$$\operatorname{sign}(g_X g_Y g_Z) = \operatorname{sign}\left(\frac{\langle + |[\boldsymbol{\mu}_Z, \boldsymbol{\mu}_X]| - \rangle}{\operatorname{Im}\langle + |\boldsymbol{\mu}_Y| - \rangle}\right)$$
(8.15)

Da die magnetischen Hauptachsen, $|g_X|$, $|g_Y|$ und $|g_Z|$ sowie $g_X g_Y g_Z$ eindeutig bestimmt sind, beschränkt sich die Freiheit in der Wahl der Basis von MSH-Eigenzuständen (s. Gl. (8.9)) auf vier Möglichkeiten mit entsprechenden *g*-Werten (g_X, g_Y, g_Z) , $(-g_X, -g_Y, g_Z)$, $(-g_X, g_Y, -g_Z)$ oder $(g_X, -g_Y, -g_Z)$.^{70,231}

Für Kramers-Dubletts verläuft die Behandlung der Hyperfeinkopplung $\hat{H}_{HFC} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$, vollkommen analog. In der Basis $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ gilt:

$$\mathbf{H}_{\text{HFC}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_{i} \cdot \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \equiv \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}$$
(8.16),

mit dem effektiven Hyperfeintensor **A** und der in Gl. (8.6) definierten Projektionsmatrix \mathbf{M}_i . Der symmetrische Tensor $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T$ ist invariant unter unitären Basistransformationen. Die Hauptachsensysteme von $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T$ und $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ sind im Allgemeinen verschieden. Die Quadratwurzeln der Eigenwerte von $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T$ sind $|A_X|$, $|A_Y|$ und $|A_Z|$. Ähnliche Argumente, welche zu Gl. (8.14) führten,^{73,232} liefern unsere Gl. (8.17):

$$\frac{A_X A_Z}{A_Y} \boldsymbol{\alpha}_Y = i \left(\boldsymbol{\alpha}_X \cdot \boldsymbol{\alpha}_Z - \boldsymbol{\alpha}_Z \cdot \boldsymbol{\alpha}_X \right)$$
(8.17)

Es bezeichnet $\boldsymbol{\alpha}_{X}$ die Matrixdarstellung der Komponente des Vektoroperators $\mathbf{a} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i}$ entlang der X-Achse, einer Hauptachse von $\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^{T}$ usw. Über Gl. (8.17) lässt sich zunächst nur das Vorzeichen von $A_X A_Y A_Z$ bestimmen:

$$\operatorname{sign}(A_{X}A_{Y}A_{Z}) = -\operatorname{sign}\left(\frac{\langle +|[\boldsymbol{\alpha}_{Z},\boldsymbol{\alpha}_{X}]|-\rangle}{\operatorname{Im}\langle +|\boldsymbol{\alpha}_{Y}|-\rangle}\right)$$
(8.18)

Für Kramers-Dubletts ist die beschriebene exakte Spinprojektion im Many-Spin-Modell vermutlich zuerst von Hulliger verwendet worden.^{63,229} In Bezug auf Gl. 47 in Lit. 229 sind dort die Matrixelemente in Tabelle 2 um einen Faktor 2 zu groß, bezüglich der Gl. 48 in selbiger Arbeit sind die Matrixelemente in Tabelle 2 aber korrekt. Die korrekten Beziehungen finden sich auch in Lit. 12. Anwendungen beschränkten sich bisher aber auf Dimere, s. z.B. Lit. 63, 66, 229, 233, 234; der vierkernige wasseroxidierende Cluster (oxygen evolving complex, OEC) des Photosystems II ist vermutlich ähnlich behandelt worden.^{235,236}

Dass auch die Vorzeichen der einzelnen Hauptwerte des *g*-Tensors, g_x , g_y und g_z eindeutig festgelegt werden können, ist erst in jüngerer Zeit gezeigt worden.^{73,231} Die dafür notwendige Definition des Pseudospins gelingt direkt, i) wenn die Symmetrie hoch genug ist (Γ -Pseudospin), oder ii) wenn es sich bei den interessierenden ($2\tilde{S}$ +1) Eigenzuständen näherungsweise um Zustände eines echten Spinmultipletts mit $S = \tilde{S}$ handelt (*S*-Pseudospin). Ansonsten müssen, ausgehend von einem dieser Grenzfälle,^[53] durch kontinuierliche Änderung der Parametrisierung des Hamiltonoperators die Werte $|g_x|, |g_y|$ und $|g_z|$, sowie sign $(g_x g_y g_z)$ nachverfolgt werden. Für effektive *g*-Tensoren von Komplexen mit einem einzelnen Spinzentrum ist diese Strategie erstmals von Chibotaru et al. vorgeschlagen²³¹ und anschließend ausführlich diskutiert worden.⁷³

Im Folgenden beschäftigen wir uns mit dem $\tilde{S} = \frac{1}{2} \Gamma$ -Pseudospin. Einige fiktive Beispiele illustrieren das Vorgehen, konkret werden aber auch zwei schwach gekoppelte gemischtvalente Cluster Mn³⁺–Mn⁴⁺ und Mn²⁺–Mn³⁺ besprochen. Durch die eindeutige

^[53] Für einkernige Komplexe existiert zusätzlich der Grenzfall des *J*-Pseudospins.⁷³ In diesem Kapitel behandle ich auch kurz störungstheoretisch ein 2-Spin-System mit einer isotropen Kopplung zwischen $s_1 = 1$ und $s_2 = \frac{1}{2}$, die schwach ist, verglichen mit der Nullfeldaufspaltung an s_1 .

Definition des Pseudospins werden die Vorzeichen der g- bzw. A-Werte vollständig festlegt.

Für ein Zustands-Triplett eines unsymmetrischen nicht-Kramers-Systems ($\tilde{S} = 1$) tritt zusätzlich ein ZFS-Tensor auf, der durch die Definition des Pseudospins festgelegt wird.^[54]

8.1.1 Γ-Pseudospin

Nach Chibotaru ist der Pseudospin unmittelbar definiert, wenn sich die interessierenden $N = (2\tilde{S}+1)$ Zustände zusammen nach einer *N*-dimensionalen Darstellung der Symmetriegruppe transformieren.⁷³ Per Voraussetzung transformiert sich der Pseudospin unter Drehungen des Koordinatensystems wie ein echter Spin. Wenn sich die Zustände eines Kramers-Dubletts bzw. eines Tripletts (für nicht-Kramers-Systeme) nach einer zweidimensionalen bzw. einer dreidimensionalen Darstellung Γ der Symmetriegruppe des Hamiltonoperators transformieren, kann der dann sogenannte Γ -Pseudospin eindeutig festgelegt werden, indem gefordert wird, dass sich die Eigenzustände (hier die Eigenzustände des MSH) unter den *Symmetrieoperationen* (inklusive der Zeitumkehr) genauso transformieren (oder ähnlich transformieren⁷³) wie die Zustände eines echten Spins $S = \frac{1}{2}$ bzw. S = 1. Die hier gegebenen Beispiele für $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ wenden die in Kapitel 6 beschriebene Doppelgruppen-Symmetrie anisotroper MSHs an.

8.1.1.1 D_2^* -Symmetrie: Alle Drehungen sind mit Permutationen verbunden

Wir konstruieren zunächst das fiktive Beispiel eines fünfkernigen Komplexes mit D_2 -Molekülsymmetrie und wählen $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1$, $s_5 = \frac{7}{2}$. Die Symmetrie des anisotropen MSH (isotroper Austausch + lokale ZFS, $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$) wird in Abbildung 8-1 veranschaulicht. Die Symmetrie erlaubt drei verschiedene Kopplungskonstanten.

^[54] Vgl. Lit. 73, 231, 242, für die entsprechende Problematik im Zusammenhang mit *ab initio* Berechnungen an einkernigen Komplexen.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

$$\hat{H}^{(0)} = J_a \hat{\mathbf{s}}_5 \cdot (\hat{\mathbf{s}}_1 + \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_3 + \hat{\mathbf{s}}_4) + J_b (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3 + \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_4)
+ J_c (\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 + \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_4 + \hat{\mathbf{s}}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_3 + \hat{\mathbf{s}}_3 \cdot \hat{\mathbf{s}}_4)$$
(8.19)

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i}$$
(8.20)



Abbildung 8-1: Darstellung der D_2 - bzw. D_2^* -Symmetrie des im Text beschriebenen MSH. Die dargestellten klassischen Energieoberflächen entsprechen nur bezüglich der Symmetrie (nicht der Skalierung) den im Text gegebenen MSH-Parametern. Verbindungslinien zwischen Zentren deuten isotrope Austauschkopplung an: J_a – grün (Verbindungslinien zu s_5), J_b – pink (s_1 - s_3 , s_2 - s_4), J_c – schwarz (s_1 - s_2 , s_1 - s_4 , s_2 - s_3 , s_3 - s_4).

Durch Drehung eines diagonalen Tensors um einen beliebig gewählten Winkel $\varphi = \frac{\pi}{6}$ um die *y*-Achse wird der ZFS-Tensor an s_1 erhalten:

$$\mathbf{D}_{1} = \mathbf{R}_{y} \left(\frac{\pi}{6}\right) \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}d + e & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}d - e & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{3}d \end{pmatrix} \mathbf{R}_{y}^{T} \left(\frac{\pi}{6}\right)$$
(8.21),
$$\mathbf{R}_{y} (\varphi) = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & \sin \varphi \\ 0 & 1 & 0\\ -\sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}$$
(8.22),

Die übrigen Tensoren ergeben sich durch Drehungen um die z-Achse, $\mathbf{D}_2 = \mathbf{R}_z(\frac{\pi}{2})\mathbf{D}_1\mathbf{R}_z^T(\frac{\pi}{2})$ etc.

Der ZFS-Tensor an s_5 sei diagonal und rhombisch ($e' \neq 0$):

$$\mathbf{D}_{5} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}d' + e' & 0 & 0\\ 0 & -\frac{1}{3}d' - e' & 0\\ 0 & 0 & \frac{2}{3}d' \end{pmatrix}$$
(8.23)

Wird \mathbf{D}_5 beliebig um die *z*-Achse gedreht, bleibt C_2^* -Symmetrie erhalten. Mit dem Fall eines axialen \mathbf{D}_5 (e' = 0) beschäftige ich mich weiter unten (D_{2d}^* -Symmetrie).

Die Symmetrie legt bereits fest, dass der effektive *g*-Tensor im molekularen Achsensystem diagonal ist, sofern die lokalen *g*-Tensoren mit der orthorhombischen Symmetrie kompatibel sind; ich setze $\mathbf{g} = 2 \cdot \mathbf{1}$ für alle Zentren.

Wir arbeiten zunächst nur mit der C_2^* -Gruppe. C_2^* besitzt zwei fermionische Irreps, Γ_3 und Γ_4 ("separably degenerate", Tabelle 8-1), die sich wie $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ bzw. $\left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$ transformieren (quantisiert entlang der *z*-Achse).^[55]

Tabelle 8-1: Fermionische Irreps der C_2^* -Gruppe.²³⁷

C_2^*	Ε	\overline{E}	C_2	\bar{C}_2
Γ_3	1	-1	i	—i
Γ_4	1	-1	— <i>i</i>	i

Die Untergruppe C_2^* der SPS-Gruppe D_2^* beinhaltet die Operation $\hat{O}(3,4,1,2,5) \times e^{-i\pi \hat{S}_z}$, d.h. eine zweizählige Drehung um die z-Achse, kombiniert mit einer Permutation $1 \leftrightarrow 3$

^[55] C_2 ist eine aktive Drehung um die z-Achse, um den Winkel π , von der positiven z-Achse gesehen im Gegenuhrzeigersinn. Diese Drehung wird in der Basis $\{|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$ in der Condon-Shortley-Konvention dargestellt durch $(-i\sigma_3)$.

und $2 \leftrightarrow 4$ der Spins. Ein Isomorphismus zur C_2^* -Punktgruppe ergibt sich, indem die Operation $\hat{O}(3,4,1,2,5) \times e^{-i\pi \hat{S}_z}$ mit der C_2 -Drehung der Punktgruppe assoziiert wird. Durch Diagonalisierung von \hat{H} im Γ_4 -Unterraum erhalten wir dann Zustände, welche sich jeweils wie ein Spinzustand $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ transformieren, wenn für $|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$ nur die Drehungen im Spinraum beachtet werden (Permutationen sind für $|\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}\rangle$ nicht definiert). Nach der Definition des Γ -Pseudospins⁷³ kann ein MSH-Eigenzustand $|+\rangle$ bis auf eine Phase $e^{i\alpha}$ mit dem positiven Projektionszustand des Pseudospins identifiziert werden, $|+\rangle = e^{i\alpha} |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle$. Wir bilden den Kramers-Partner nach $\Theta|+\rangle \equiv |-\rangle$. Weil gelten soll: $\Theta|\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle = |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2}\rangle$, ist damit, unter Beachtung der Antilinearität von Θ , $|-\rangle = e^{-i\alpha} |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2}\rangle$. Es transformiert sich $|-\rangle$ in C_2^* nach Γ_3 . Die Phase $e^{i\alpha}$ kann nun durch die Forderung bestimmt werden, dass sich die Pseudospinzustände unter einer aktiven Drehung um die y-Achse um $\varphi = \pi$ verhalten wie "echte" Spinzustände, $\hat{C}_2^{\nu} |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle = |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2}\rangle$. Dabei muss beachtet werden, dass für den MSH eine entsprechende Drehung um die y-Achse verbunden ist mit einer Vertauschung $2 \leftrightarrow 4$.^[56]

Wenn die Matrixelemente in den nun eindeutig bestimmten Pseudospinfunktionen $|\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle \equiv |+\frac{\tilde{1}}{2}\rangle$ und $|\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = -\frac{1}{2}\rangle \equiv |-\frac{\tilde{1}}{2}\rangle$ berechnet werden, nehmen die Projektionsmatrizen Diagonalform an:

$$\mathbf{M}_{i} = 2 \begin{pmatrix} \operatorname{Re} \left\langle +\frac{\tilde{1}}{2} \middle| \hat{s}_{i,x} \middle| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle & 0 & 0 \\ 0 & -\operatorname{Im} \left\langle +\frac{\tilde{1}}{2} \middle| \hat{s}_{i,y} \middle| -\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle & 0 \\ 0 & 0 & \left\langle +\frac{\tilde{1}}{2} \middle| \hat{s}_{i,z} \middle| +\frac{\tilde{1}}{2} \right\rangle \end{pmatrix}$$
(8.24)

Es ergeben sich dann direkt die Hauptwerte des effektiven *g*-Tensors mit korrekten Vorzeichen (mit lokalen *g*-Tensoren g = 2):

^[56]Es ist hier ganz entscheidend mit Blick auf die Phasenkonventionen konsistent zu arbeiten.

$$g_{x} = 4\sum_{i} \operatorname{Re}\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{s}_{i,x} \right| - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$g_{y} = -4\sum_{i} \operatorname{Im}\left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{s}_{i,y} \right| - \frac{1}{2} \right\rangle$$

$$g_{z} = 4\sum_{i} \left\langle +\frac{1}{2} \left| \hat{s}_{i,z} \right| + \frac{1}{2} \right\rangle$$
(8.25)

Für $J_a = 10 \text{ cm}^{-1}$, $J_b = -5 \text{ cm}^{-1}$, $J_c = -10 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich ein $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand, mit einem angeregten $S = \frac{3}{2}$ Multiplett. Die lokalen ZFS-Terme ($d = -2 \text{ cm}^{-1}$, $e/d = \frac{1}{3}$, $d' = 1 \text{ cm}^{-1}$, $e'/d' = \frac{1}{6}$) skaliere ich mit einem Parameter " D/J° , d.h. $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \frac{D}{J} \hat{H}^{(1)}$. Die Energien der ersten 20 Zustände sind als Funktion von D/J in Abbildung 8-2 aufgetragen.



Abbildung 8-2: Energien der ersten 20 Eigenzustände des im Text beschriebenen MSH für fünf Spins, als Funktion von D/J. Weil sich in D_2^* alle Dubletts nach derselben Irrep transformieren, sind Kreuzungen der Energiekurven nur für D/J = 0 erlaubt.

Für das niedrigste Dublett sind g_x , g_y und g_z in Abbildung 8-3 dargestellt. Unsere Verwendung des Γ-Pseudospin-Konzepts liefert hier für D/J = 0 (dann handelt es sich um einen reinen $S = \frac{1}{2}$ Zustand) das korrekte Ergebnis aus dem Strong-Exchange-Limit, $g_x = g_y = g_z = 2$.



Abbildung 8-3: Komponenten des g-Tensors für das erste Dublett des im Text beschriebenen MSH für fünf Spins, als Funktion von D/J.

Für die ersten beiden angeregten Dubletts sind die *g*-Tensoren als Funktion von D/J in Abbildung 8-4 dargestellt. Dass im Grenzfall $\lim_{D/J} \rightarrow 0$ für beide Dubletts $g_x g_y g_z > 0$ gilt, ist im Einklang mit der Untersuchung eines Einzelspin-Hamiltonoperators $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ in Lit. 230, denn die beiden angeregten Dubletts gehören für $\lim_{D/J} \rightarrow 0$ zu einem nichtentarteten $S = \frac{3}{2}$ Multiplett, für welches sich ein GSH der Form $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ konstruieren lässt.

Genauso sind auch die effektiven Hyperfeintensoren eindeutig bestimmt, $\mathbf{A} = \mathbf{a} \cdot \mathbf{M}_i$. Im Gegensatz zum effektiven *g*-Tensor ist ein effektiver Tensor für die Hyperfeinkopplung zu einem bestimmten Kernspin im gewählten Achsensystem im Allgemeinen aber nicht diagonal.^[57]

^[57] Eine Ausnahme wäre der Tensor für die Kopplung zwischen Zentrum s_5 und seinem "eigenen" Kernspin.


Abbildung 8-4: Komponenten der *g*-Tensoren der ersten beiden angeregten Dubletts des im Text beschriebenen MSH für fünf Spins, als Funktion von D/J. Die Kurven für das erste angeregte Dublett sind durchgezogen dargestellt, für das zweite angeregte Dublett gepunktet.

8.1.1.2 D_{2d}^* -Symmetrie: Alle Drehungen sind mit Permutationen verbunden Wie oben angemerkt, liegt für einen axialen ZFS-Tensor **D**₅ (e' = 0, vgl. Gl. (8.23)) D_{2d}^* -Symmetrie vor (Abbildung 8-5). Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 8-5: Darstellung der D_{2d} - bzw. D_{2d}^* -Symmetrie des im Text beschriebenen MSH, vgl. Abbildung 8-1. Das Zentrum s_5 hat nun Zylindersymmetrie.

Zur eindeutigen Definition des Γ-Pseudospins könnte weiterhin mit der D_2^* -Gruppe gearbeitet werden. Wir wollen hier aber die höhere Symmetrie nutzen, weil dies einen weiteren nützlichen Aspekt der Definition des Γ-Pseudospins illustriert.²³¹ Ein Ausschnitt aus der D_{2d}^* -Charaktertafel ist in Tabelle 8-2 gegeben. Ich beschränke mich auf die einzigen beiden fermionischen Irreps, Γ_6 und Γ_7 , und eine bosonische Irrep, Γ_3 .

D_{2d}^*	E	\overline{E}	2 <i>S</i> ₄	$2\overline{S}_4$	$egin{array}{c} C_2 \ ar{C}_2 \end{array}$	$2C'_2 \\ 2\bar{C}'_2$	$2\sigma_{_d} \ 2ar{\sigma}_{_d}$
Γ_3	1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_6	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
Γ_7	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

Tabelle 8-2: Ausschnitt aus der D_{2d}^* -Charaktertafel.²³⁷

Die Spinfunktionen $\{|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$ transformieren sich nach Γ_6 . Multipliziert man jede der beiden Spinfunktionen mit einer räumlichen Funktion $\psi(\Gamma_3)$ mit Γ_3 -Symmetrie, erhält man eine Basis $\{\psi(\Gamma_3)\otimes|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle, \psi(\Gamma_3)\otimes|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle\}$, welche sich nach Γ_7 transformiert.

Zur exakten Diagonalisierung des MSH des Kramers-Systems adaptieren wir zunächst an S_4^* -Symmetrie. Die fermionischen Irreps sind in Tabelle 8-3 gegeben.

S_4^*	Ε	\overline{E}	S_4^{-1}	\overline{S}_4^{-1}	<i>C</i> ₂	\bar{C}_2	S_4	\overline{S}_4
Γ_5	1	-1	ω	-@	i	— <i>i</i>	$-\omega^3$	ω^{3}
Γ_6	1	-1	$-\omega^3$	ω^{3}	— <i>i</i>	i	ω	-00
Γ_7	1	-1	-@	ω	i	— <i>i</i>	ω^{3}	$-\omega^3$
Γ_8	1	-1	ω^3	$-\omega^3$	— <i>i</i>	i	-@	ω

Tabelle 8-3: Fermionische Irreps von S_4^* . Angaben in Lit. 237 sind inkorrekt und wurden hier korrigiert.

Im Nullfeld sind { Γ_5 , Γ_6 } und { Γ_7 , Γ_8 } paarweise entartet. Es transformieren sich Γ_5 und Γ_6 wie Spinfunktionen $\left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$ bzw. $\left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$, Γ_7 und Γ_8 transformieren sich wie $\left|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle$ bzw. $\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$ Bei Erniedrigung der Symmetrie von D_{2d}^* auf S_4^* zerfallen die Irreps wie folgt: $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_6$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$. In der D_{2d}^* -Gruppe transformieren sich die Spinfunktionen $\left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle$ und $\left|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle$ unter den Operationen, die die S_4^* -Untergruppe bilden, wie $\psi(\Gamma_3) \otimes \left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle$ bzw. $\psi(\Gamma_3) \otimes \left|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle$.

Einen Isomorphismus zwischen der S_4^* -SPS-Gruppe und der S_4^* -Punktgruppe stelle ich wieder her, indem ich die MSH-Operationen, die aus Permutation + Drehung bestehen, mit den entsprechenden Drehungen der Drehspiegelungsoperationen der S_4^* -Punktgruppe assoziiere. Der Punktgruppen-Operation $S_4^{-1} = C_4 C_i$ entspricht dann die MSH-Operation $\hat{O}(4,1,2,3,5) \times e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{S}_z}$ usw. Durch Diagonalisierung im Unterraum Γ_6 bzw. Γ_8 erhalten wir Zustände, die jeweils bis auf eine Phase mit einem Pseudospinzustand $|\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle$ assoziiert werden können. Dass sich die in S_4^* nach Γ_8 transformierenden Funktionen in der vollen Symmetriegruppe D_{2d}^* nicht wie $|\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle$ transformieren, sondern wie $\psi(\Gamma_3) \otimes |\tilde{S} = \frac{1}{2}, \tilde{M} = +\frac{1}{2}\rangle$, ist dabei unerheblich.⁷³ Die Funktion $\psi(\Gamma_3)$ muss daher nicht explizit berücksichtigt werden. Indem wir letztendlich wieder die C_2 -Drehung um die y-Achse betrachten (inklusive der Permutation $2 \leftrightarrow 4$), kann der Pseudospin vollständig definiert werden.



Abbildung 8-6: Energien der jeweils ersten zehn Γ_6 - bzw. Γ_7 -Dubletts und Komponenten der (axialen) g-Tensoren des jeweils ersten Dubletts, als Funktion von D/J. Der im Text beschriebene 5-Spin-MSH mit D_{2d}^* -Symmetrie wurde verwendet. Für D/J = 0 ist das erste Γ_6 -Level $\left|S = \frac{1}{2}, M = \pm \frac{1}{2}\right\rangle$, und das erste Γ_7 -Level ist $\left|S = \frac{3}{2}, M = \pm \frac{3}{2}\right\rangle$.

Ich wähle wieder $J_a = 10 \text{ cm}^{-1}$, $J_b = -5 \text{ cm}^{-1}$, $J_c = -10 \text{ cm}^{-1}$ und $d = -2 \text{ cm}^{-1}$, $e/d = \frac{1}{3}$, $d' = 1 \text{ cm}^{-1}$, aber setze jetzt e'/d' = 0. Die Energien der jeweils ersten zehn Γ_6 - und Γ_7 -Zustände sind in Abbildung 8-6 dargestellt.

Gegenüber dem konzeptionell etwas einfacheren Arbeiten mit der D_2^* -Gruppe besteht ein Vorteil in der verringerten Rechendauer, denn die Matrixdiagonalisierung zur Bestimmung der MSH-Eigenzustände nutzt nun die S_4^* -Gruppe, mit einer gegenüber C_2^* verdoppelten Anzahl Irreps.

8.1.1.3 D_2^* -Symmetrie: Reine Drehungen und mit Permutationen kombinierte Drehungen

Die Anpassung thermodynamischer und EPR-spektroskopischer Daten für einen Cr₇Ni-Cluster²³⁸ hätte durch Nutzung der Symmetrie vereinfacht werden können. Im anisotropen MSH von Piligkos et al.²³⁸ ist axiale lokale ZFS mit koaxialen Tensoren berücksichtigt, mit *z* als ausgezeichneter Achse. Symmetrische anisotrope Kopplung wurde in der Punkt-Dipol-Näherung für eine planare Konfiguration der Spinzentren (diese liegen in der *x*,*y*-Ebene) berechnet. Die entsprechenden Tensoren sind ebenfalls axial, ihre jeweiligen ausgezeichneten Richtungen sind aber orthogonal zur *z*-Achse und brechen somit die S_z -Symmetrie. Weil jedoch alle Tensoren eine Hauptachse gemeinsam haben (die *z*-Achse), bleibt eine Drehung um π um diese Achse (ohne Spinpermutation) eine Symmetrieoperation, d.h. die S_z -Symmetrie ist nicht vollständig gebrochen.

Da ich hier einzig illustrieren möchte, dass die hohe Symmetrie auch eine eindeutige Definition des $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospins für das Grundzustandsdublett gestattet – *S*-Mixing ist für das konkrete Cr₇Ni-System im übrigen ziemlich schwach – ersetze ich die sieben $s = \frac{3}{2}$ Cr-Spinzentren durch "kleinere" Spins $s = \frac{1}{2}$. Wir ordnen $s_1 = s_2 = ... = s_7 = \frac{1}{2}$ und $s_8 = 1$ sukzessive auf einem regelmäßigen Achteck in der x_xy -Ebene so an, dass s_4 und s_8 auf der *y*-Achse liegen. Neben der beschriebenen Drehung um die *z*-Achse existiert auch Spinpermutations-Symmetrie: Eine Vertauschung ($1 \leftrightarrow 7$, $2 \leftrightarrow 6$, $3 \leftrightarrow 5$) von $s = \frac{1}{2}$ Spinzentren, kombiniert mit einer Drehung um die *y*-Achse um einen Winkel π stellt eine Symmetrieoperation dar. Die vollständige Symmetriegruppe ist dann $C_2^* \times C_2 = D_2^*$.

Die dipolare Kopplung soll zwischen allen nächsten Nachbarn im Achteck durch einen axialen Tensor $\mathbf{D}^{dip} / cm^{-1} = diag\{-1, -1, 2\}$ parametrisiert sein (die jeweils ausgezeichnete Achse ist die Verbindungslinie zwischen zwei Zentren). Außerdem wähle ich für s_8 einen axialen ZFS-Parameter von D = -1 cm⁻¹ und setze zwischen allen nächsten Nachbarn J = 20 cm⁻¹.



Abbildung 8-7: Hauptwerte des effektiven g-Tensors des ersten Kramers-Dubletts (oben links) bzw. der ersten vier angeregten Dubletts (oben rechts, Linienart nach aufsteigender Energie: durchgezogen, Strich-Punkt, gepunktet, gestrichelt). Die Energien dieser ersten fünf Dubletts sind als Funktion von D/J in der unteren Tafel aufgetragen.

Die Hauptwerte der *g*-Tensoren zeigen vor allem für die nahe beisammen liegenden angeregten Niveaus ein sehr komplexes Verhalten (s. Abbildung 8-7).

8.1.1.4 D_2^* -Symmetrie: Reine Drehungen

8.1.1.4.1 D/J-Mixing

Mit Blick auf die effektiven Hyperfeinkopplungen der einzelnen ⁵⁵Mn-Zentren in den jeweiligen $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Grundzustandsdubletts betrachte ich hier die in Lit. 67 analysierten schwach gekoppelten zweikernigen Cluster des Typs Mn³⁺–Mn⁴⁺ und Mn²⁺–Mn³⁺. Auf einer früheren Arbeit⁶⁴ zu einem schwach gekoppelten biologischen Fe³⁺–Fe²⁺-Cluster aufbauend hatten Zheng et al.⁶⁷ bemerkt, dass atypisch hohe effektive Hyperfeinanisotropie der intrinsisch beinahe isotropen Ionen Mn⁴⁺ ($s = \frac{3}{2}$) bzw. Mn²⁺ ($s = \frac{5}{2}$) der Beimischung angeregter Spinmultipletts durch ZFS am anisotropie von Mn³⁺-Zentrum (s = 2) geschuldet ist. Es wird also gewissermaßen Anisotropie von Mn³⁺ auf Mn⁴⁺ bzw. auf Mn²⁺ übertragen. Diese Form des *S*-Mixing ist auch als *D/J*-Mixing bezeichnet worden, denn in erster Ordnung bestimmt das Verhältnis aus dem Betrag der lokalen ZFS und der isotropen Austauschkopplung die Korrektur der effektiven HFC-und *g*-Tensoren in Bezug auf das $S = \frac{1}{2}$ Strong-Exchange-Limit. Von Sage et al.⁶⁴ sind störungstheoretische Formeln angegeben worden, die diesen Effekt erfassen:^[58]

$$\mathbf{A}_{1} = \mathbf{a}_{1} \cdot \left\{ c_{1}\mathbf{1} + \frac{2c_{1}c_{2}}{5J} \left[(3c_{1}+1)\mathbf{D}_{1} - (3c_{2}+1)\mathbf{D}_{2} \right] \right\} \equiv \mathbf{a}_{1} \cdot \mathbf{M}_{1}$$
(8.26)

$$\mathbf{A}_{2} = \mathbf{a}_{2} \cdot \left\{ c_{2}\mathbf{1} + \frac{2c_{1}c_{2}}{5J} \left[(3c_{2}+1)\mathbf{D}_{2} - (3c_{1}+1)\mathbf{D}_{1} \right] \right\} \equiv \mathbf{a}_{2} \cdot \mathbf{M}_{2}$$
(8.27)

$$\mathbf{g} = c_1 \mathbf{g}_1 + c_2 \mathbf{g}_2 - \frac{2c_1 c_2}{5J} (\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) \cdot \left[(3c_1 + 1)\mathbf{D}_1 - (3c_2 + 1)\mathbf{D}_2 \right]$$

= $\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{M}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{M}_2$ (8.28)

Die in Gl. (8.26) und Gl. (8.27) definierten Projektionsmatrizen tauchen auch in Gl. (8.28) für g auf.

Da ich eine Herleitung dieser Gleichungen in der Literatur nicht finden konnte, gebe ich eine solche aus den allgemeinen Gleichungen für PT2-Spinprojektion⁷⁴ im Anhang zu

^[58] Wir berücksichtigen den Hinweis⁶⁶ auf Vorzeichenfehler in Lit. 64.

diesem Kapitel an. Ein Beleg für deren Richtigkeit ergibt sich durch eine alternative Berechnung. Dazu werden explizit störungstheoretische Korrekturen erster Ordnung zu den beiden Zuständen $|S = \frac{1}{2}, M = \frac{1}{2}\rangle$ und $|S = \frac{1}{2}, -M = \frac{1}{2}\rangle$ des Grundzustandsdubletts berechnet:

$$\left|+\right\rangle = \left|\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle + \lambda \sum_{n} \frac{\left\langle n \left| \hat{H}^{(1)} \right| \frac{1}{2}, +\frac{1}{2} \right\rangle}{E_{0}^{(0)} - E_{n}^{(0)}} \right| n \right\rangle$$

$$\left|-\right\rangle = \Theta \left|+\right\rangle$$
(8.29)

Es ist $\lambda = 1$ der Störparameter, $\hat{H}^{(1)}$ enthält lokale ZFS (und ggf. andere anisotrope Terme), und die Summe läuft über alle angeregten Zustände. Wenn mit den Kramers-Partnern $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ die Projektionsmatrizen (Gl. (8.6)) berechnet und dabei Terme zweiter Ordnung in λ vernachlässigt werden, erhält man numerisch dieselben Ergebnisse wie durch Anwendung der Gleichungen (8.26), (8.27) und (8.28), d.h. wir erhalten dieselben Projektionsmatrizen.

Wir wollen kurz den Gültigkeitsbereich der PT2-Spinprojektion im Vergleich zur exakten Behandlung untersuchen.

Anhand des EPR-Spektrum²³⁹ (*X*-Band) einer gefrorenen DMF-Lösung eines Mn³⁺– Mn⁴⁺-Clusters, [Mn³⁺Mn⁴⁺[2-OH-3,5-Cl₂-(SALPN)]₂(THF)]ClO₄, schätzten Zheng et al.⁶⁷ auf Grundlage von Gl. (8.26) und (8.27): $J = 20 \text{ cm}^{-1}$ (hier in der Konvention $\hat{H}^{(0)} = J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2$), $d_1 = -4 \text{ cm}^{-1}$ (axiale ZFS an Mn³⁺) und für die intrinsischen HFC-Tensoren der Zentren 1 (Mn³⁺) und 2 (Mn⁴⁺):^[59] **a**₁ = diag{-230, -230, -150} MHz und **a**₂ = -230 MHz (isotrop). Quantenchemische Rechnungen²⁴⁰ ergeben einen rhombischen ZFS-Parameter an Mn³⁺, der die S_z -Symmetrie bricht. Wenn die deutlich geringere ZFS an Mn⁴⁺ vernachlässigt wird, sind C_2 -Drehungen um jede der drei Hauptachsen des ZFS-Tensors von Mn³⁺ Symmetrieoperationen (D_2^* -Gruppe).

^[59] Der entsprechende MSH-Term ist, $\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{\hat{s}}_1 + \mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{\hat{s}}_2$, d.h. die beiden Zentren sollen nur mit ihrem jeweils eigenen ⁵⁵Mn-Kernspin wechselwirken.

Für die oben gegebene MSH-Parametrisierung vergleiche ich die PT2-Behandlung mit der exakten Berechnung in Abbildung 8-8. Dort sind die Hauptwerte aller effektiven Tensoren (diese sind im gewählten Achsensystem diagonal, die Achsen x und y sind äquivalent) als Funktion einer linearen Skalierung der ZFS mit dem Parameter " D/J^{*} gegeben: Für D/J = 0 ist $d_1 = 0$, J = 20 cm⁻¹ für D/J = 1 ist $d_1 = -4$ cm⁻¹, J = 20 cm⁻¹.



Abbildung 8-8: Effektive Hyperfeintensoren A_1 (Mn³⁺) und A_2 (Mn⁴⁺) und effektiver *g*-Tensor für das Grundzustandsdublett (blaue Energiekurve im Panel unten links) des im Text beschriebenen MSH, als Funktion von D/J.

Bis D/J=1 stellt PT2 noch eine brauchbare Näherung für A dar. Die axiale Komponente $g_x = g_y = 1.81$ weicht dagegen schon deutlich von g = 2 ab; in PT2 ist $g_x = g_y = g_z = 2$, unabhängig von D/J (vgl. Gl. (8.28)). Als zweites untersuche ich den Komplex $[Mn_2(bpmp)(\mu-OAc)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$. Das EPR-Spektrum dieses schwach gekoppelten $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ -Clusters besitzt Hyperfeinstruktur von beiden ⁵⁵Mn-Kernen und ist in Lit. 241 mittels eines $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Hamiltonoperators angepasst worden. Aus diesen Daten (und Informationen über die Kopplungsstärke aus Suszeptibilitätsmessungen) leiteten Zheng et al. – erneut störungstheoretisch – die folgenden intrinsischen Parameter ab: $d_2 = -4.9 \text{ cm}^{-1}$ (für Mn^{3+}), $J = 11.95 \text{ cm}^{-1}$ (umgerechnet und gerundet), $\mathbf{a}_1 = -239 \text{ MHz}$ (isotrop, Mn^{2+}) und $\mathbf{a}_2 = \text{diag}\{-237, -237, -144\}$ MHz. Für diese Parametrisierung vergleiche ich PT2 und exakte Berechnung in Abbildung 8-9.



Abbildung 8-9: Effektive Hyperfeintensoren \mathbf{A}_1 (Mn²⁺) und \mathbf{A}_2 (Mn³⁺) und effektiver *g*-Tensor für das Grundzustandsdublett (blaue Energiekurve im Panel unten links) des im Text beschriebenen MSH, als Funktion von D/J.

Trotz der schwächeren Kopplung bleibt, wie aus Abbildung 8-9 ersichtlich, die PT2-Spinprojektion bis D/J = 1 für A_1 und A_2 eine recht brauchbare Näherung.

Für die vorangehenden beiden Beispiele lieferte erst die Verwendung des Γ -Pseudospin-Konzepts ohne zusätzliche Analyse direkt die Hauptwerte der HFC-Tensoren und des *g*-Tensors. Die Vorzeichen stimmen mit den störungstheoretischen Ergebnissen überein.

Abschließend wollen wir uns für das $Mn^{2+}-Mn^{3+}$ -System noch das erste angeregte Dublett ansehen, obwohl für dieses keine experimentellen Daten vorliegen. Hyperfeinund *g*-Tensoren sind als Funktion von D/J in Abbildung 8-10 gezeigt.



Abbildung 8-10: Effektive Hyperfeintensoren A_1 (Mn²⁺) und A_2 (Mn³⁺) und effektiver *g*-Tensor für das erste angeregte Dublett (blaue Energiekurve im Panel unten links) des im Text beschriebenen MSH, als Funktion von D/J.

Die Abhängigkeit von D/J ist hier noch stärker ausgeprägt als für den Grundzustand. Interessant ist der Wechsel des relativen Vorzeichens von g_z und $A_{l,z}$ bei D/J = 0.6. Selbst wenn eine physikalische Bedeutung der einzelnen Vorzeichen der Hauptachsenwerte des *g*-Tensors oder der HFC-Tensoren im allgemeinen Fall nicht etabliert ist, bestimmt deren relatives Vorzeichen die Form der Spektren.

Im Grenzfall $\lim_{D/J\to 0_+}$ handelt es sich um das Dublett $|S = \frac{3}{2}, M = \pm \frac{1}{2}\rangle$ des gekoppelten Systems. Die effektiven Tensoren für dieses Dublett können im Strong-Exchange-Limit hergeleitet werden. Dazu werden zunächst die Tensoren für das $S = \frac{3}{2}$ Multiplett berechnet:⁶⁶

$$\mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}} = -\frac{4}{15}\mathbf{D}_1 - \mathbf{D}_2$$
(8.30)

$$g^{S=\frac{3}{2}} = \frac{13}{15}\mathbf{g}_1 + \frac{2}{15}\mathbf{g}_2 \tag{8.31}$$

$$\mathbf{A}_{1}^{S=\frac{3}{2}} = \frac{13}{15}\mathbf{a}_{1}, \quad \mathbf{A}_{2}^{S=\frac{3}{2}} = \frac{2}{15}\mathbf{a}_{2}$$
 (8.32)

Wenn ZFS an Mn²⁺ vernachlässigt wird, ist $\mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}} = -\mathbf{D}_2$. Der bemerkenswerte Punkt ist hier, dass sich für jedes nichtentartete Spinmultiplett im Strong-Exchange-Limit ein Nullfeld-GSH der Form $\mathbf{\hat{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{\hat{S}}$ ergibt (ohne ZFS höherer Ordnung an den einzelnen Zentren). Der GSH hat dann immer D_2^* -Symmetrie, sodass auf die einzelnen Kramers-Dubletts das Γ -Pseudospin-Konzept angewandt werden kann. Im vorliegenden konkreten Fall wird der $S = \frac{3}{2}$ GSH $\mathbf{\hat{S}} \cdot \mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}} \cdot \mathbf{\hat{S}}$ diagonalisiert. Mit den korrekten Pseudospinfunktionen für das interessierende Kramers-Dublett wird dann eine einzelne Projektionsmatrix **M** berechnet. In Gl. (8.6) wird hierfür $\hat{s}_{i,q}$ ersetzt durch \hat{S}_q . Für die effektiven Tensoren erhält man: $\mathbf{g} = \mathbf{g}^{S=\frac{3}{2}} \cdot \mathbf{M}$, $\mathbf{A}_1 = \mathbf{A}_1^{S=\frac{3}{2}} \cdot \mathbf{M}$ und $\mathbf{A}_2 = \mathbf{A}_2^{S=\frac{3}{2}} \cdot \mathbf{M}$.

Als Funktion der Rhombizität E/D von $\mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}}$ plotte ich die diagonalen Tensoren \mathbf{g} , \mathbf{A}_1 und \mathbf{A}_2 für das erste angeregte Dublett des Mn²⁺–Mn³⁺-Systems in Abbildung 8-11.



Abbildung 8-11: Effektive Hyperfeintensoren A_1 (Mn²⁺) und A_2 (Mn³⁺) und effektiver *g*-Tensor für das erste angeregte Dublett (blaue Energiekurve im Panel unten links) des im Text beschriebenen $S = \frac{3}{2}$ GSH, als Funktion von E/D (D > 0) für die Rhombizität des Tensors $\mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}}$. Die Graphen sind symmetrisch um E/D = 0, wenn gleichzeitig *x* und *y* vertauscht werden.

Für E/D=0 stimmen alle Werte, inklusive der Vorzeichen, mit den exakten Werten für $\lim_{D/J\to 0_+}$ in Abbildung 8-10 überein. Es zeigt sich eine sehr deutliche Abhängigkeit von der Rhombizität von $\mathbf{D}^{S=\frac{3}{2}}$, und damit des Mn³⁺-Zentrums.

Für endliches D/J > 0 könnte Spinprojektion für $|S = \frac{3}{2}, M = \pm \frac{1}{2}\rangle$ entsprechend durchgeführt werden, indem bei der Konstruktion des $S = \frac{3}{2}$ GSH störungstheoretisch das S-Mixing berücksichtigt wird. Dann wären aber auch Hyperfeinterme erlaubt, die dritter Ordnung im Spin sind, symbolisch geschrieben IAS^3 . Diese sollten prinzipiell von ähnlicher Bedeutung sein wie die Korrekturen zu den gewöhnlichen HFC-Termen (ausschließlich solche treten im Strong-Exchange-Limit auf).

8.1.1.4.2 J/D-Mixing

Hier bietet sich noch ein kleiner Exkurs in den gegensätzlichen Grenzfall an (D > J statt J > D), den wir nicht allgemein, sondern nur für den einfachsten Fall behandeln (s. auch Lit. 229).

Ein Spin $s_1 = 1$ sei durch Gl. (8.33) beschrieben:

$$\hat{H}^{(0)} = D\hat{s}_{1,z}^2 + E(\hat{s}_{1,x}^2 - \hat{s}_{1,y}^2)$$
(8.33)

Als Störung betrachten wir die Austauschkopplung zu $s_2 = \frac{1}{2}$:

$$\hat{H}^{(1)} = J\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2 \tag{8.34}$$

Für $E \neq 0$ besteht für die Eigenwerte des kombinierten Systems aus s_1 und s_2 nur Kramers-Entartung; die Eigenwerte und Eigenfunktionen nullter Ordnung sind:

$$\psi_{1,\pm}^{(0)} = |0\rangle |\pm \frac{1}{2}\rangle, \qquad E_{1,\pm}^{(0)} = 0$$

$$\psi_{2,\pm}^{(0)} = \{|+1\rangle + |-1\rangle\} |\pm \frac{1}{2}\rangle, \qquad E_{2,\pm}^{(0)} = D + E$$

$$\psi_{3,\pm}^{(0)} = \{|+1\rangle - |-1\rangle\} |\pm \frac{1}{2}\rangle, \qquad E_{3,\pm}^{(0)} = D - E$$
(8.35)

Mit D > 0 (in der üblichen Konvention $|E| \le D/3$) ist $\psi_{1,\pm}^{(0)}$ der Grundzustand. Bezüglich der Störung sind $\psi_{1,+}^{(0)}$ und $\psi_{1,-}^{(0)}$ bereits die richtigen Funktionen nullter Ordnung, denn $\langle \psi_{1,+}^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_{1,-}^{(0)} \rangle = 0$. Im Folgenden schreibe ich ψ_{\pm} für $\psi_{1,\pm}$.

Für die Korrektur erster Ordnung zur Wellenfunktion gilt:

$$\begin{split} \psi_{\pm} &\approx \psi_{\pm}^{(0)} + \psi_{\pm}^{(1)} \\ &= \left| 0 \right\rangle \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{J}{2\sqrt{2}(D+E)} \left\{ \left| \pm 1 \right\rangle + \left| \pm 1 \right\rangle \right\} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \\ &\mp \frac{J}{2\sqrt{2}(D-E)} \left\{ \left| \pm 1 \right\rangle - \left| \pm 1 \right\rangle \right\} \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{split}$$

$$(8.36)$$

Mit dem Kramers-Dublett aus Gl. (8.36) werden jetzt die Projektionsmatrizen in Gl. (8.6) berechnet. Dabei werden nur Terme bis zur ersten Ordnung in J/D beibehalten:

$$\mathbf{M}_{1} = \begin{pmatrix} -\frac{2J}{D+E} & 0 & 0\\ 0 & -\frac{2J}{D-E} & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_{2} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$
(8.37)

Aus $\hat{H}_{\text{Zee}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_1 + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_2 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$ ergibt sich dann ein effektiver Operator $\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$, mit

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{M}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{M}_2 \tag{8.38}$$

Mit diagonalen lokalen g-Tensoren gilt also:

$$g_{x} = g_{2,x} - \frac{2J}{D+E} g_{1,x}$$

$$g_{y} = g_{2,y} - \frac{2J}{D-E} g_{1,y}$$

$$g_{z} = g_{2,z}$$
(8.39)

Gl. (8.39) ist identisch mit Gl. 7 in Lit. 171, aber die Projektionsmatrizen Gl. (8.37) können allgemeiner, also auch für nicht-koaxiale g-Tensoren eingesetzt werden.



Abbildung 8-12: Vorzeichenbehaftete Hauptwerte des effektiven *g*-Tensors als Funktion von D/J, exakt (Γ -Pseudospin, durchgezogene Linien) und störungstheoretisch berechnet (PT, gepunktete Linien).

Da $\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ rhombische Symmetrie hat (D_2^* -Gruppe), ist der Γ -Pseudospin eindeutig definiert^{73,231} und legt die Vorzeichen der einzelnen Hauptachsenwerte des *g*-Tensors fest. Abbildung 8-12 zeigt, dass die störungstheoretische Beschreibung noch bis J/D=1/3 (D/J=3) eine gute Näherung ist, obwohl g_x und g_y schon sehr stark vom Wert 2 abweichen. Störungstheoretisch ändern g_x und g_y ihr Vorzeichen bei $D/J=\frac{1}{3}$ bzw. D/J=3. Aus Abbildung 8-12 ist ersichtlich, dass g_x und g_y auch in der exakten Berechnung in der Nähe dieser Punkte ihr Vorzeichen wechseln. Wir können festhalten, dass die Vorzeichenwechsel kein Artefakt der Störungstheorie sind, sondern sich auch in einer exakten Behandlung ergeben, und schließen damit die ausführliche Diskussion des $\tilde{S} = \frac{1}{2} \Gamma$ -Pseudospins ab.

8.2 SPINPROJEKTION FÜR EIN EFFEKTIVES TRIPLETT

Bis hierhin haben wir wichtige Aspekte des $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Formalismus für Kramers-Paare untersucht und illustriert. Die Beschreibung einer Gruppe von drei Levels^[60] als $\tilde{S} = 1$ Pseudospin^{73,242} scheint hingegen – zumindest im Zusammenhang mit den hier im Fokus stehenden Spinclustern – auch an anderer Stelle noch nicht genauer untersucht worden zu sein. Verglichen mit dem Fall $\tilde{S} = \frac{1}{2}$, welcher im Prinzip für jedes Kramers-System Anwendung finden kann, ist $\tilde{S} = 1$ ohne Zweifel weniger verbreitet. Obwohl es im allgemeinen schwieriger ist, die Elektronenstruktur von Systemen mit ganzzahligem Spin mittels EPR- oder Mößbauerspektroskopie in dem für Kramers-Systeme "gewohnten" Detail zu charakterisieren, finden sich in der experimentellen Literatur doch Beispiele für schwach gekoppelte Cluster, deren Spektren mit einem $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperator angepasst wurden (s. z.B. Lit. 243, 244, 245).

Für Spincluster sind $\tilde{S} = 1$ Pseudospin-Hamiltonoperatoren, die im Grenzfall schwachen Feldes die Energien der drei Zustände exakt reproduzieren, bisher nie theoretisch konstruiert worden. Für die allgemeine Herleitung eines $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperators aus einem anisotropen MSH möchte hier also ein einfaches Rezept angeben, ohne dabei aber auf die strenge Begründung aller Schritte Wert zu legen. Der präsentierte Formalismus verläuft in mancher Hinsicht zu $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ analog, ist aber etwas komplizierter. Ich beziehe mich häufig auf eine umfassende Arbeit von Chibotaru,⁷³ welche den Fokus explizit auf *ab initio* Berechnungen an einkernigen Komplexen legt, und in jedem Fall konsultiert werden sollte.

^[60] Diese müssen nicht notwendigerweise energetisch benachbart sein.

Wir betrachten ein nicht-Kramers-System,^[61] welches durch einen anisotropen MSH beschrieben wird, allgemein ohne Symmetrie, sodass das Nullfeld-Eigenwertspektrum keine Entartung aufweist. Zuerst wird der MSH ohne angelegtes Magnetfeld diagonalisiert, und drei Zustände $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ werden zur Beschreibung durch einen $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperator ausgewählt.^[62] Die diagonale Hamiltonmatrix hat in der Basis dieser drei Zustände die Form:

$$\mathbf{H}_{ZFS} = \begin{pmatrix} E_a & 0 & 0\\ 0 & E_b & 0\\ 0 & 0 & E_c \end{pmatrix}$$
(8.40)

Wir wählen \mathbf{H}_{ZFS} spurlos, d.h. $E_a + E_b + E_c = 0$. Für Magnetfelder, die nicht so groß sind, dass Mischung mit Zuständen außerhalb des interessierenden Tripletts $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ signifikant wird, sollen die Nullfeldaufspaltung und die Zeeman-Wechselwirkung, $\hat{H}_{Zee} = -\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{\mu}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_i \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$, durch einen $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperator beschrieben werden:

$$\mathbf{H} = \boldsymbol{\mu}_{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$
(8.41)

Unsere Zielsetzung ist dabei die Definition des Pseudospins \tilde{S} ; die Komponenten dieses Vektors sind die gewöhnlichen S = 1 Spinmatrizen (s. Gl. (8.56)). Die Definition des Pseudospins meint das Auffinden einer unitären Transformation, welche die Basis $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ in die entlang einer magnetischen Hauptachse quantisierten Pseudospinfunktionen $\{|\tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle, |-\tilde{1}\rangle\}$ überführt und damit den effektiven *g*-Tensor **g** und den effektiven ZFS-Tensor **D** eindeutig festlegt. Dazu müssen zunächst die magnetischen Hauptachsen gefunden werden.

Ich bilde in der Basis $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ die Matrixdarstellungen \mathbf{s}_i der lokalen Spinoperatoren. Das liefert für jede kartesische Komponente q eine 3×3 Matrix $\mathbf{s}_{i,q}$. Da

^[61] Auch als System mit ganzzahligem Spin bezeichnet, unabhängig davon, ob der Spin eine gute Quantenzahl ist.

^[62] Die nichtentarteten Eigenzustände $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ sind jeweils bis auf eine Phase reell.⁷⁵

die Operatoren $\hat{\mathbf{s}}_i$ ungerade unter Zeitumkehr sind, verschwinden in den reellen Zuständen die Diagonalelemente, z.B. $\langle a | \hat{\mathbf{s}}_i | a \rangle = 0$ (van Vleck-Theorem⁷⁰). Im Fall $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ war die Tatsache ausgenutzt worden, dass sich spurlose hermitesche 2×2 Matrizen nach den Pauli-Matrizen entwickeln lassen. Analog dazu entwickle ich die hier auftretenden spurlosen hermiteschen 3×3 Matrizen nach den in Gl. (8.43) gegebenen Gell-Mann-Matrizen.

$$\mathbf{s}_{i,q} = \sum_{n=1}^{8} c_n^{i,q} \boldsymbol{\lambda}_n \tag{8.42}$$

Weil alle Diagonalelemente der \mathbf{s}_i verschwinden, kommen in der Entwicklung die diagonalen Matrizen λ_3 und λ_8 nicht vor, d.h. $c_3 = c_8 \equiv 0$.^[63]

$$\lambda_{1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \lambda_{2} = \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \lambda_{3} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
$$\lambda_{4} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \lambda_{5} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \lambda_{6} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad (8.43)$$
$$\lambda_{7} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} \qquad \lambda_{8} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Die reellen Entwicklungskoeffizienten $\{c_1, c_2, ..., c_8\}$ (Gl. (8.42)) können über die Spur des Produkts der interessierenden Matrix $\mathbf{s}_{i,q}$ mit der jeweiligen Gell-Mann-Matrix bestimmt werden (Gl. (8.44)).

$$c_n^{i,q} = \frac{1}{2} Tr(\mathbf{s}_{i,q} \boldsymbol{\lambda}_n)$$
(8.44)

Einem Spinvektor \mathbf{s}_i wird dann eine 3×8 Projektionsmatrix \mathbf{K}_i so zugeordnet, dass in der Basis $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$:

^[63] Um für eine lückenlose Durchnummerierung der Entwicklungskoeffizienten nicht eine nichtstandardgemäße Umnummerierung der Gell-Mann-Matrizen vornehmen zu müssen, habe ich hier auch λ_3 und λ_8 bzw. die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten mitgeführt.

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{K}_i \cdot \boldsymbol{\lambda} \tag{8.45},$$

mit $\boldsymbol{\lambda} \equiv (\boldsymbol{\lambda}_1, \boldsymbol{\lambda}_2, ..., \boldsymbol{\lambda}_8)^T$ und

$$\mathbf{K}_{i} = \begin{pmatrix} c_{1}^{i,x} & c_{2}^{i,x} & \cdots & c_{8}^{i,x} \\ c_{1}^{i,y} & c_{2}^{i,y} & \cdots & c_{8}^{i,y} \\ c_{1}^{i,z} & c_{2}^{i,z} & \cdots & c_{8}^{i,z} \end{pmatrix}$$
(8.46)

Für den Zeeman-Term haben wir folglich:

$$\mathbf{H}_{\text{Zee}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \sum_i (\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{K}_i) \cdot \boldsymbol{\lambda}$$
(8.47)

Die in Gl. (8.47) auftretende Größe $\mathbf{g} \equiv \sum_{i} (\mathbf{g}_{i} \cdot \mathbf{K}_{i})$, eine 3×8 Matrix, ist nicht eindeutig festgelegt, weil die drei Zustände $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ unabhängig voneinander jeweils mit einem beliebigen Phasenfaktor multipliziert werden können:

$$\{|a\rangle,|b\rangle,|c\rangle\} \rightarrow \{e^{i\alpha}|a\rangle,e^{i\beta}|b\rangle,e^{i\gamma}|c\rangle\}$$
(8.48)

Es kann leicht gezeigt werden, dass unter dieser unitären Transformation die Komponenten von **g** paarweise ineinander rotiert werden:

$$\begin{pmatrix} g_{q1} \\ g_{q2} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos(\beta - \alpha) & \sin(\beta - \alpha) \\ -\sin(\beta - \alpha) & \cos(\beta - \alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{q1} \\ g_{q2} \end{pmatrix}$$

$$g_{q3} \rightarrow g_{q3}$$

$$\begin{pmatrix} g_{q4} \\ g_{q5} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos(\gamma - \alpha) & \sin(\gamma - \alpha) \\ -\sin(\gamma - \alpha) & \cos(\gamma - \alpha) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{q4} \\ g_{q5} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} g_{q6} \\ g_{q7} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \cos(\gamma - \beta) & \sin(\gamma - \beta) \\ -\sin(\gamma - \beta) & \cos(\gamma - \beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{q6} \\ g_{q7} \end{pmatrix}$$

$$g_{q8} \rightarrow g_{q8}$$

$$(8.49)$$

Aus der Orthogonalität der 2×2 Matrizen in Gl. (8.49) ist ersichtlich, dass $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{T}$ invariant ist.

Die Matrix **g** ändert sich auch unter einer Drehung des Koordinatensystems, denn das magnetische Moment $\hat{\boldsymbol{\mu}} = -\mu_B \sum_i \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$ transformiert sich wie ein Vektor:

$$\hat{\boldsymbol{\mu}}_{q} \to \sum_{p} R_{qp} \hat{\boldsymbol{\mu}}_{p}$$
(8.50)

Der Index q an $\hat{\mu}$ steht für die kartesische Komponente und R_{qp} ist eine Komponente der Drehmatrix. Wegen $\mu = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\lambda}$ erhalten wir unter dieser räumlichen Drehung:

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

$$g_{qn} \to \sum_{p} R_{qp} g_{pn} \tag{8.51}$$

Bei $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{T}$ handelt es sich um einen symmetrischen Tensor, denn es gilt:

$$\left(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{T}\right)_{pq} = \sum_{n} g_{pn} g_{qn} = \sum_{n} g_{qn} g_{pn} = \left(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{T}\right)_{qp}$$
(8.52)

$$\left(\mathbf{g}\cdot\mathbf{g}^{T}\right)_{pq} \longrightarrow \sum_{s,t} R_{ps} R_{qt} \sum_{n} g_{sn} g_{tn} = \sum_{s,t} R_{ps} R_{qt} \left(\mathbf{g}\cdot\mathbf{g}^{T}\right)_{st}$$
(8.53)

Durch eine geeignete Drehung des Koordinatensystems kann $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ diagonalisiert werden. Die Eigenwerte von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ sind nichtnegativ; die positiven Quadratwurzeln aus den Eigenwerten sollen mit $|g_X|, |g_Y|, |g_Z|$ bezeichnet und nach $|g_X| \le |g_Y| \le |g_Z|$ geordnet sein. Ohne Beweis stelle ich fest, dass die Eigenvektoren von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ die magnetischen Hauptachsen sind, für welche die Zeeman-Energie als Funktion der Orientierung von **B** stationär ist.

Das vollständige Vorgehen zur Definition des $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperators erläutere ich jetzt im Detail.

Zunächst wird, wie beschrieben, die Matrixdarstellung μ des Operators $\hat{\mu} \equiv -\mu_B \sum_i \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$ in der Basis $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ berechnet und nach (sechs) Gell-Mann-Matrizen entwickelt: $\mu = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\lambda}$. Die magnetischen Hauptachsenrichtungen ergeben sich aus der Diagonalisierung des Tensors $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$. Die drei nichtnegativen Eigenwerte von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ haben positive Quadratwurzeln $|g_X| \leq |g_Y| \leq |g_Z|$. Wir legen die rechten Eigenvektoren von $\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T$ in die Spalten einer orthogonalen 3×3 Matrix (einer Drehmatrix), $\mathbf{R} = (\mathbf{v}_X, \mathbf{v}_Y, \mathbf{v}_Z)$, mit $\mathbf{v}_X \times \mathbf{v}_Y = \mathbf{v}_Z$. Das magnetische Moment im magnetischen Hauptachsensystem ist dann:

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_{X} \\ \boldsymbol{\mu}_{Y} \\ \boldsymbol{\mu}_{Z} \end{pmatrix} = \mathbf{R}^{T} \cdot \begin{pmatrix} \boldsymbol{\mu}_{x} \\ \boldsymbol{\mu}_{y} \\ \boldsymbol{\mu}_{z} \end{pmatrix}$$
(8.54)

Nun wird für ein Magnetfeld entlang der Z-Achse $\mathbf{H}_{\text{Zee}} = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{\mu} = -B\mathbf{\mu}_Z$ diagonalisiert. Die nach aufsteigender Energie $(-E_{\text{Zee}}, 0, +E_{\text{Zee}})$ geordneten Eigenvektoren bilden die Spalten einer unitären Matrix \mathbf{U}_{Zee} :

$$(|\psi_{+}\rangle |\psi_{0}\rangle |\psi_{-}\rangle) = (|a\rangle |b\rangle |c\rangle) \cdot \mathbf{U}_{\text{Zee}}$$
 (8.55)

Eine geeignete Anpassung der Phasen von $|\psi_{+1}\rangle$, $|\psi_0\rangle$ und $|\psi_{-1}\rangle$ liefert die Pseudospinfunktionen $|\tilde{1}\rangle$, $|\tilde{0}\rangle$ bzw. $|-\tilde{1}\rangle$, mit definierter Projektion des Pseudospins auf die Z-Achse. Die Phasen werden dabei so gewählt, dass $\Theta|\tilde{1}\rangle = |-\tilde{1}\rangle$ und $\Theta|\tilde{0}\rangle = -|\tilde{0}\rangle$. Dann ist automatisch auch $\Theta|-\tilde{1}\rangle = |\tilde{1}\rangle$, denn für ein System mit ganzzahligem Spin ist $\Theta^2 = 1$. Die Zustände $|\tilde{1}\rangle$, $|\tilde{0}\rangle$ und $|-\tilde{1}\rangle$ erfüllen damit untereinander dieselben Zeitumkehrbeziehungen, die auch für die Projektionszustände $|1\rangle$, $|0\rangle$ und $|-1\rangle$ eines echten S = 1 Systems gelten. In der Pseudospinbasis $\{|\tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle, |-\tilde{1}\rangle\}$ ist $\mu_Z = -\mu_B g_Z \tilde{S}_Z$, und – wenn die Phasen nach $|\tilde{1}\rangle \rightarrow e^{i\varphi} |\tilde{1}\rangle$, $|-\tilde{1}\rangle \rightarrow e^{-i\varphi} |-\tilde{1}\rangle$ geeignet angepasst werden – gilt ferner $\mu_X = -\mu_B g_X \tilde{S}_X$ und $\mu_Y = -\mu_B g_Y \tilde{S}_Y$. Dabei sind \tilde{S}_X , \tilde{S}_Y und \tilde{S}_Z die gewöhnlichen S = 1 Spinmatrizen:

$$\tilde{\mathbf{S}}_{X} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{S}}_{Y} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix}, \quad \tilde{\mathbf{S}}_{Z} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
(8.56)

Der Pseudospin (und damit die Vorzeichen der einzelnen g-Werte) ist aber noch nicht vollständig definiert, denn es gibt vier verschiedene Möglichkeiten, die Pseudospinfunktionen so zu wählen, dass die Zeitumkehrbeziehungen erfüllt sind und die geforderte Proportionalität zwischen μ_x , μ_y und μ_z und den Spinmatrizen \tilde{S}_x , \tilde{S}_y bzw. \tilde{S}_z besteht (vgl. Table III auf S. 454 von Lit. 73): Eine Änderung des Vorzeichens von $|\tilde{0}\rangle$, d.h. $|\tilde{0}\rangle \rightarrow -|\tilde{0}\rangle$ ändert die Vorzeichen von g_x und g_y ; eine Vertauschung von $|\tilde{1}\rangle$ und $|-\tilde{1}\rangle$, d.h. $|\tilde{1}\rangle \rightarrow |-\tilde{1}\rangle$ und $|-\tilde{1}\rangle \rightarrow |\tilde{1}\rangle$ ändert die Vorzeichen von g_y und g_z . Das Vorzeichen des Produkts $g_x g_y g_z$ ist aber eindeutig festgelegt (und kann auch nach Gl. (8.15) berechnet werden).

Die unitäre Matrix U in Gl. (8.57) vermittelt die Transformation zwischen den Nullfeld-MSH-Eigenzuständen und den Pseudospinzuständen: Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \langle a | \tilde{1} \rangle & \langle a | \tilde{0} \rangle & \langle a | -\tilde{1} \rangle \\ \langle b | \tilde{1} \rangle & \langle b | \tilde{0} \rangle & \langle b | -\tilde{1} \rangle \\ \langle c | \tilde{1} \rangle & \langle c | \tilde{0} \rangle & \langle c | -\tilde{1} \rangle \end{pmatrix}$$
(8.57)

Zur Definition des ZFS-Terms im Pseudospin-Hamiltonoperator wird \mathbf{H}_{ZFS} unitär von der Basis $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ in die Pseudospinbasis $\{|\tilde{1}\rangle, |\tilde{0}\rangle, |-\tilde{1}\rangle\}$ transformiert:

$$\mathbf{H}_{\mathrm{ZFS}} \to \mathbf{H}_{\mathrm{ZFS}}' = \mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{H}_{\mathrm{ZFS}} \cdot \mathbf{U}$$
(8.58)

 \mathbf{H}'_{ZFS} ist wie \mathbf{H}_{ZFS} spurlos und kann dann geschrieben werden: $\mathbf{H}'_{ZFS} = \mathbf{\tilde{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{\tilde{S}}$. Die fünf unabhängigen Komponenten der symmetrischen spurlosen Matrix **D** (des effektiven ZFS-Tensors) ergeben sich allgemein wie folgt:

$$D_{XY} = Tr\left\{ \left(\tilde{\mathbf{S}}_{X} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Y} + \tilde{\mathbf{S}}_{Y} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{X} \right) \cdot \mathbf{H}'_{ZFS} \right\}$$

$$D_{XZ} = Tr\left\{ \left(\tilde{\mathbf{S}}_{X} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Z} + \tilde{\mathbf{S}}_{Z} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{X} \right) \cdot \mathbf{H}'_{ZFS} \right\}$$

$$D_{YZ} = Tr\left\{ \left(\tilde{\mathbf{S}}_{Y} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Z} + \tilde{\mathbf{S}}_{Z} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Y} \right) \cdot \mathbf{H}'_{ZFS} \right\}$$

$$D_{XX} = \frac{1}{2} Tr\left\{ \tilde{\mathbf{S}}_{X} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{X} \cdot \mathbf{H}'_{ZFS} \right\}$$

$$D_{YY} = \frac{1}{2} Tr\left\{ \tilde{\mathbf{S}}_{Y} \cdot \tilde{\mathbf{S}}_{Y} \cdot \mathbf{H}'_{ZFS} \right\}$$

$$D_{ZZ} = -D_{XX} - D_{YY}$$

$$(8.59)$$

bzw. speziell für $\tilde{S} = 1$:

$$D_{XY} = -\operatorname{Im}\left\langle \tilde{1} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle$$

$$D_{XZ} = \sqrt{2} \operatorname{Re}\left\langle \tilde{0} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle$$

$$D_{YZ} = \sqrt{2} \operatorname{Im}\left\langle \tilde{0} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle$$

$$D_{XX} = \operatorname{Re}\left\langle \tilde{1} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle - \operatorname{Re}\left\langle - \tilde{1} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle$$

$$D_{YY} = -\operatorname{Re}\left\langle \tilde{1} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle - \operatorname{Re}\left\langle - \tilde{1} \middle| \hat{H}'_{ZFS} \middle| - \tilde{1} \right\rangle$$
(8.60)

Im magnetischen Hauptachsensystem ist der vollständige $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperator also:

$$H = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \begin{pmatrix} g_X & 0 & 0 \\ 0 & g_Y & 0 \\ 0 & 0 & g_Z \end{pmatrix} \cdot \tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$
(8.61)

Eine Analyse der Beiträge der intrinsischen Tensoren zu g ist leicht möglich. Im magnetischen Achsensystem (mit der in Gl. (8.54) auftretenden Drehmatrix),

Kapitel 8 Exakte Spinprojektion für Dubletts und Tripletts

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s}_{i,X} \\ \mathbf{s}_{i,Y} \\ \mathbf{s}_{i,Z} \end{pmatrix} = \mathbf{R}^T \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{s}_{i,x} \\ \mathbf{s}_{i,y} \\ \mathbf{s}_{i,z} \end{pmatrix} = \mathbf{R}^T \cdot (\mathbf{K}_i \cdot \boldsymbol{\lambda})$$
(8.62)

lassen sich die kartesischen Komponenten der einzelnen Spinoperatoren in der Pseudospinbasis,

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s}'_{i,X} \\ \mathbf{s}'_{i,Y} \\ \mathbf{s}'_{i,Z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{s}_{i,X} \cdot \mathbf{U} \\ \mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{s}_{i,Y} \cdot \mathbf{U} \\ \mathbf{U}^{\dagger} \cdot \mathbf{s}_{i,Z} \cdot \mathbf{U} \end{pmatrix}$$
(8.63)

mit reellen Koeffizienten nach den Spinmatrizen $\tilde{\mathbf{S}}_X$, $\tilde{\mathbf{S}}_Y$ und $\tilde{\mathbf{S}}_Z$ entwickeln (vgl. Gl. 119 in Lit. 73^[64]):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{s}'_{i,X} \\ \mathbf{s}'_{i,Y} \\ \mathbf{s}'_{i,Z} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_i \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$
(8.64).

Dazu habe ich Projektionsmatrizen \mathbf{M}_i definiert:

$$\mathbf{M}_{i} = \begin{pmatrix} M_{i,X}^{1} & M_{i,X}^{2} & M_{i,X}^{3} \\ M_{i,Y}^{1} & M_{i,Y}^{2} & M_{i,Y}^{3} \\ M_{i,Z}^{1} & M_{i,Z}^{2} & M_{i,Z}^{3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\operatorname{Re}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,X}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{-\operatorname{Im}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,X}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,X}|\tilde{1}\rangle \\ \frac{\operatorname{Re}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,X}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{-\operatorname{Im}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,X}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,Y}|\tilde{1}\rangle \\ \frac{\operatorname{Re}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,Z}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \frac{-\operatorname{Im}\langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,Z}|\tilde{0}\rangle}{\sqrt{2}} & \langle \tilde{1}|\hat{s}_{i,Z}|\tilde{1}\rangle \end{pmatrix} \end{cases}$$
(8.65),

und erhalte:

$$\mathbf{g}' = \sum_{i} \mathbf{R}^{T} \cdot \mathbf{g}_{i} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{M}_{i}$$
(8.66)

Schließlich erhalten wir den $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperator im ursprünglichen Achsensystem (dem Achsensystem des MSH):

$$H = \mu_{B} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{R} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}^{T}) \cdot \tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot (\mathbf{R} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{R}^{T}) \cdot \tilde{\mathbf{S}} \equiv \mu_{B} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}' \cdot \tilde{\mathbf{S}} + \tilde{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D}' \cdot \tilde{\mathbf{S}}$$
(8.67)

Sofern der MSH keine hohe Symmetrie aufweist, muss zur Definition des Pseudospins von einem anders parametrisierten MSH mit hoher Symmetrie ausgegangen werden.⁷³ Aus der Forderung, dass g_X , g_Y und g_Z (bzw. die Komponenten von **D**) stetige

^[64] Die Matrixelemente, die einen Faktor $\sqrt{2}$ enthalten, sind dort um einen Faktor 2 zu groß.

Funktionen der MSH-Parameter sind, wird eine eindeutige Definition des Pseudospins möglich; eventuell kann eine Verbindung zwischen symmetrischem und eigentlich interessierendem Punkt im Parameterraum auch direkt störungstheoretisch hergestellt werden.⁷³ Die Definition des Pseudospins durch Nachverfolgung der *g*-Werte illustriere ich nun an einem konkreten Beispiel.

Für ein 2-Spin-System, $\hat{H}^{(0)} = J_a \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$, $\hat{H}^{(1)} = \sum_i \{ \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \}$, mit $s_1 = \frac{5}{2}$, $s_1 = \frac{3}{2}$ und einer quasi willkürlich gewählten Parametrisierung (ohne Symmetrie) $J_a = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2 = 2 \cdot \mathbf{1}$,

$$\mathbf{D}_{1} / \mathbf{cm}^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{10} & -1 & \frac{1}{2} \\ -1 & -\frac{11}{5} & \sqrt{2} \\ \frac{1}{2} & \sqrt{2} & \frac{5}{2} \end{pmatrix}, \ \mathbf{D}_{2} / \mathbf{cm}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{8}{5} & -2 & -\frac{1}{2} \\ -2 & \frac{1}{5} & -1 \\ -\frac{1}{2} & -1 & -\frac{9}{5} \end{pmatrix}$$
(8.67),

untersuche **g** und **D** als Funktion von D/J, $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \frac{D}{J}\hat{H}^{(1)}$.



Abbildung 8-13: Beträge der g-Werte (oben links) und Produkt $g_X g_Y g_Z$ des $\tilde{S} = 1$ Tripletts der niedrigsten Zustände (unteres Panel), als Funktion von D/J. Die MSH-Parameter für das fiktive antiferromagnetisch gekoppelte Dimer-Modell ($s_1 = \frac{5}{2}, s_2 = \frac{3}{2}$) sind im Text gegeben.

 $\{|a\rangle, |b\rangle, |c\rangle\}$ im Strong-Exchange-Limit bilden In Beispiel unserem das S = 1 Grundzustandsmultiplett. Die Forderung, dass $\mathbf{g} = 2 \cdot \mathbf{1}$ legt für $\lim_{D/J \to 0}$ den Pseudospin fest und stellt eine Art Verankerung dar; man erhält dann automatisch auch D den korrekten Tensor aus dem Strong-Exchange-Limit, $\lim_{D/J\to 0} \left(\frac{\mathbf{D}'}{D/J}\right) = \frac{14}{5} \mathbf{D}_1 + \frac{3}{10} \mathbf{D}_2$. Aus Abbildung 8-13 ist zu erkennen, dass $|g_Y| = 0$ für $D/J \approx 1.8$ und $D/J \approx -2.7$. Da das Produkt $g_X g_Y g_Z$ dort sein Vorzeichen ändert und $g_y = 0$, muss g_y dort also sein Vorzeichen ändern. Im ganzen betrachteten Bereich für D/J sind dann der Pseudospin und somit der effektive g- und ZFS-Tensor eindeutig bestimmt. In Abbildung 8-14 sind die g-Werte mit korrekten Vorzeichen und die kartesischen Komponenten des ZFS-Tensors dargestellt.



Abbildung 8-14: g-Werte mit korrekten Vorzeichen (im magnetischen Hauptachsensystem, d.h. g ist diagonal) und unabhängige Komponenten des effektiven ZFS-Tensors D' (im Achsensystem des MSH), als Funktion von D/J, für den im Text gegebenen MSH. Die eindeutige Definition des $\tilde{S} = 1$ Pseudospins ist im Text beschrieben.

Hätten wir den Pseudospin inkorrekt definiert, sodass beispielsweise g_{χ} anstelle von g_{χ} bei $D/J \approx 1.8$ bzw. $D/J \approx -2.7$ sein Vorzeichen ändert, würden sich die

Pseudospinfunktionen dort diskontinuierlich ändern; auch die Kurven für die Komponenten von D' (Abbildung 8-14) würden an diesen Stellen Sprünge aufweisen.

8.3 ZUSAMMENFASSUNG

Die exakte (nicht-störungstheoretische) Spinprojektion für Kramers-Dubletts molekularer Spincluster, d.h. deren Beschreibung als $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ System, findet sich in Lehrbüchern,¹² die später gefundene Möglichkeit der eindeutigen Definition des Pseudospins²³¹ haben wir hier im Zusammenhang mit dem MSH-Modell aber offenbar zum ersten Mal untersucht und angewandt. Wenn sich das interessierende Kramers-Dublett nach einer zweidimensionalen Irrep der Doppelgruppe transformiert, ist eine direkte eindeutige Definition des $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Pseudospins möglich. Diesen Punkt haben wir für verschiedene Fälle illustriert.

Exakte Spinprojektion für $\tilde{S} = 1$ scheint im Zusammenhang mit dem MSH bisher noch keine Anwendung gefunden zu haben, aber entsprechende $\tilde{S} = 1$ Modelle werden mitunter für die Anpassung von EPR-Spektren schwach gekoppelter Übergangsmetall-Cluster eingesetzt.^{243–245} Eine Überprüfung ihrer physikalischen Gültigkeit auf Grundlage des MSH-Modells würde eine interessante Anwendung des exakten Projektionsformalismus darstellen, und soll an anderer Stelle verfolgt werden.

ANHANG: HERLEITUNG DER GLEICHUNGEN (8.26), (8.27) UND (8.28)

Für ein Spin-Dimer, dessen $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand durch lokale ZFS gestört ist, hatten zuerst Sage et al.⁶⁴ störungstheoretische Gleichungen für effektive *g*- und Hyperfein-Tensoren angegeben, jedoch ohne Herleitung.

Mit der ITO-Formulierung des MSH aus Gl. (2.30) (Anhang zu Kapitel 2) stellt der allgemeine Ausdruck für den PT2-GSH aus Lit. 74 unseren Ausgangspunkt dar. Mit dem sphärischen Tensor $\mathbf{h}^{(k)}$, $h_{+q}^{(k)} = (-1)^q h_{-q}^{(k)*}$:⁷⁴

$$h_{q}^{(k)} = \sum_{r,u} \sum_{s_{r},s_{u}} \Gamma_{k_{r}k}(s_{r}) \Gamma_{k_{u}k}^{*}(s_{u}) \frac{(-1)^{k_{r}-k_{u}} c_{k_{r}k_{u}k}}{\sqrt{2k+1}} \Big[\mathbf{T}^{(k_{r})}(\mathbf{V}_{s_{r}}) \otimes \mathbf{T}^{(k_{u})}(\mathbf{V}_{s_{u}}) \Big]_{q}^{(k)}$$
(8.68),

$$c_{k_{r}k_{u}k} = (-1)^{S+S'} (2k+1) \langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S}) \| S \rangle \begin{cases} k_{r} & k_{u} & k \\ S & S & S' \end{cases}$$
(8.69),

$$\Gamma_{k,k}(s_i) = \frac{\langle \tau S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k,r)}(\mathbf{s}_i) \| \tau' S' \rangle}{\langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(k)}(\mathbf{S}) \| S \rangle}$$
(8.70),

liefert Gl. (8.71) den Beitrag zweiter Ordnung für S-Mixing des interessierenden Austausch-Levels (Spin S) mit einem angeregten Multiplett (relative Energie Δ , Spin S'):

$$\hat{\bar{H}}_{2} = -\frac{1}{\Delta} \sum_{kq} (-1)^{q} h_{-q}^{(k)} \hat{T}_{q}^{(k)}(\mathbf{S})$$
(8.71)

 $\hat{H}^{(0)}$ definiert die Austauschwechselwirkung:

$$\hat{H}^{(0)} = J\hat{s}_1 \cdot \hat{s}_2 \tag{8.72}$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit setze ich $s_1 - s_2 = \frac{1}{2}$. Die Störung $\hat{H}^{(1)}$ setzt sich aus lokaler ZFS und Hyperfeinkopplung zusammen (die Behandlung der Zeeman-Wechselwirkung erfolgt später):

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i=1,2} \left\{ \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \sum_n \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{a}_{i,n} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right\}$$
(8.73)

Die äußere Summe (über *i*) in Gl. (8.73) läuft über die elektronischen Spinzentren, die innere Summe über die Kernspins. Ziel ist es, den Beitrag zu \hat{H}_2 (Gl. (8.71))

abzuleiten, welcher die Hyperfeinkopplung des effektiven $S = \frac{1}{2}$ Systems mit dem Kernspin I_n beschreibt.

Für $S = \frac{1}{2}$ beschränken fundamentale Symmetrieüberlegungen (Rotationsinvarianz und Invarianz unter Zeitumkehr) den effektiven Hyperfeinterm für eine Kopplung zu I_n auf die folgende Form:

$$\hat{\bar{H}}_{\rm HFC} = \mathbf{I}_n \cdot \mathbf{A}_n \cdot \hat{\mathbf{S}}$$
(8.74),

mit einer reellen (nicht notwendigerweise symmetrischen) Matrix \mathbf{A}_n , dem effektiven Hyperfeintensor.^[65] \hat{H}_{HFC} kann als Skalarprodukt geschrieben werden (im Folgenden lasse ich den Index *n* an \mathbf{I}_n weg):

$$\hat{\overline{H}}_{\text{HFC}} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \sum_{q=-1}^{+1} T_q^{(1)*} (\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{I}) \hat{T}_q^{(1)} (\mathbf{S})$$
(8.75)

Es ist $T_q^{(1)}(\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{I})$ eine Komponente eines sphärischen Tensors, der aus einem kartesischen Vektor gebildet wird, welchen man aus der Multiplikation des Spaltenvektors **I** mit der Matrix \mathbf{A}^T erhält:

$$T_{+1}^{(1)}(\mathbf{A}^{T} \cdot \mathbf{I}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\beta=x,y,z} A_{\beta x} I_{\beta} + i \sum_{\beta=x,y,z} A_{\beta y} I_{n,\beta} \right\}$$

$$T_{0}^{(1)}(\mathbf{A}^{T} \cdot \mathbf{I}) = \sum_{\beta=x,y,z} A_{\beta z} I_{\beta}$$

$$T_{-1}^{(1)}(\mathbf{A}^{T} \cdot \mathbf{I}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \sum_{\beta=x,y,z} A_{\beta x} I_{\beta} - i \sum_{\beta=x,y,z} A_{\beta y} I_{\beta} \right\}$$
(8.76)

Offensichtlich muss Gl. (8.71) also nur für k = 1 ausgewertet werden. Um die Form $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ zu erhalten, muss in Gl. (8.68) genau einer der Indizes r bzw. u den Term $\sum_{i} \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i}$ bezeichnen; der jeweils andere Index bezeichnet die lokale ZFS, $\sum_{i} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i}$. Wir können uns auf das (erste angeregte) $S = \frac{3}{2}$ Multiplett beschränken,

^[65] Wie üblich ist $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ eine Abkürzung für eine Doppelsumme über die kartesischen Komponenten $\alpha, \beta = x, y, z$, $\mathbf{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{S}} \equiv \sum_{\alpha, \beta} I_{n, \alpha} A_{\alpha\beta} \hat{S}_{\beta}$. Für gegebenes *n* bilden die $A_{n, \alpha\beta}$ einen kartesischen Tensor der Stufe 2.

denn nach den Drehimpuls-Auswahlregeln koppelt $\mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$ den $S = \frac{1}{2}$ Grundzustand nicht direkt an angeregte Multipletts mit $S > \frac{3}{2}$.

Von den Koeffizienten in Gl. (8.69) brauchen wir nur c_{121} (r = HFC, u = ZFS) und c_{211} (r = ZFS, u = HFC): $c_{121} = c_{211} = 3/2\sqrt{2}$.

Die Berechnung von $\Gamma_{k,1}(s_i) = \langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(k_r)}(\mathbf{s}_i) \| \frac{3}{2} \rangle / \langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \rangle$ ist leicht. Algebraische Ausdrücke für die benötigten RMEs wurden von Scaringe et al. tabuliert.⁷⁷ Diese Autoren verwendeten für die RMEs aber eine andere Konvention; wir befolgen dieselbe Konvention wie Waldmann und Güdel (s. Gl. (2.31)).⁷⁴

Da alle RMEs reell sind, ergibt die Summation in Gl. (8.68) dasselbe Ergebnis für r = ZFS, u = HFC, wie für r = HFC, u = ZFS. Dies liefert den Faktor 2 in Gl. (8.77). Ich nutze dort auch die Symmetrie unter Vertauschung, $[\mathbf{T}^{(1)} \otimes \mathbf{T}^{(2)}]_q^{(1)} = [\mathbf{T}^{(2)} \otimes \mathbf{T}^{(1)}]_q^{(1)}$.

$$h_{q}^{(1)} = 2 \frac{(-1)^{2-1} c_{121}}{\sqrt{2 \cdot 1 + 1}} \Big\{ \Gamma_{21}(s_{1}) \Gamma_{11}(s_{1}) \Big[\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{D}_{1}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{a}_{1}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big]_{q}^{(1)} \\ + \Gamma_{21}(s_{2}) \Gamma_{11}(s_{1}) \Big[\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{D}_{2}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{a}_{1}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big]_{q}^{(1)} \\ + \Gamma_{21}(s_{1}) \Gamma_{11}(s_{2}) \Big[\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{D}_{1}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{a}_{2}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big]_{q}^{(1)} \\ + \Gamma_{21}(s_{2}) \Gamma_{11}(s_{2}) \Big[\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{D}_{2}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{a}_{2}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big]_{q}^{(1)} \Big\}$$

$$= \frac{3}{\sqrt{10}} \Big\{ \Gamma_{21}(s_{1}) \Gamma_{11}(s_{1}) \Big[T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{1} \cdot \mathbf{a}_{1}^{T} \cdot \mathbf{I}) - T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{1} \cdot \mathbf{a}_{2}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big] \Big\}$$

$$+ \Gamma_{21}(s_{2}) \Gamma_{11}(s_{1}) \Big[T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{2} \cdot \mathbf{a}_{1}^{T} \cdot \mathbf{I}) - T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{2} \cdot \mathbf{a}_{2}^{T} \cdot \mathbf{I}) \Big] \Big\}$$

In der letzten Zeile von Gl. (8.77) wird verwendet, dass $\Gamma_{11}(s_2) = -\Gamma_{11}(s_1)$ (wie z.B. aus Table 3 von Scaringe et al.⁷⁷ ersichtlich ist). Außerdem habe ich die Beziehung Gl. (8.78) angewandt:

$$\left[\mathbf{T}^{(2)}(\mathbf{b}) \otimes \mathbf{T}^{(1)}(\mathbf{a})\right]_{q}^{(1)} = -\sqrt{\frac{3}{5}}T_{q}^{(1)}(\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})$$
(8.78),

welche für einen beliebigen kartesischen Vektor \mathbf{a} und einen beliebigen symmetrischen spurlosen Tensor \mathbf{b} (eine 3×3 Matrix) gültig ist. Außerdem berechne ich:

$$\Gamma_{21}(s_1)\Gamma_{11}(s_1) = \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{s}_1) \| \frac{3}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle} \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_1) \| \frac{3}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle}$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{9\sqrt{5}} (s_1 + 1)(2s_1 - 1)(s_1 + \frac{3}{2})$$
(8.79)

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

$$\Gamma_{21}(s_2)\Gamma_{11}(s_1) = \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{s}_2) \| \frac{3}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle} \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{3}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle}$$

$$= \frac{4\sqrt{2}}{9\sqrt{5}} (s_1 + 1)(2s_1 - 1)(s_1 - 1)$$
(8.80)

Wie Sage et al.⁶⁴ wollen wir den effektiven Hyperfeinoperator mithilfe der Projektionskoeffizienten erster Stufe ausdrücken:^[66]

$$c_{1} = \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_{1}) \| \frac{1}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle} = \frac{S(S+1) + s_{1}(s_{1}+1) - s_{2}(s_{2}+1)}{2S(S+1)} = \frac{2}{3}(s_{1}+1)$$

$$c_{2} = \frac{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_{2}) \| \frac{1}{2} \right\rangle}{\left\langle \frac{1}{2} \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| \frac{1}{2} \right\rangle} = \frac{S(S+1) + s_{2}(s_{2}+1) - s_{1}(s_{1}+1)}{2S(S+1)} = -\frac{1}{3}(2s_{1}-1)$$
(8.81).

Damit:

$$3c_1 + 1 = 2(s_1 + \frac{3}{2})$$

$$3c_2 + 1 = -2(s_1 - 1)$$
(8.82)

Einsetzen von (8.79), (8.80) und (8.82) in (8.77) gibt:

$$h_{q}^{(1)} = -\frac{3}{5}c_{1}c_{2}\left\{ (3c_{1}+1)\left[T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{1}\cdot\mathbf{a}_{1}^{T}\cdot\mathbf{I}) - T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{1}\cdot\mathbf{a}_{2}^{T}\cdot\mathbf{I})\right] - (3c_{2}+1)\left[T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{2}\cdot\mathbf{a}_{1}^{T}\cdot\mathbf{I}) - T_{q}^{(1)}(\mathbf{D}_{2}\cdot\mathbf{a}_{2}^{T}\cdot\mathbf{I})\right] \right\}$$
(8.83)

Einsetzen von (8.83) in Gl. (8.71), mit $\Delta = \frac{3}{2}J$, liefert schließlich, inklusive des Beitrags erster Ordnung, $c_1 \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}} + c_2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}}$:^[67]

$$\hat{H}_{\rm HFC} = c_1 \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}} + c_2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{a}_2 \cdot \hat{\mathbf{S}} + 2 \frac{c_1 c_2}{5J} \{ (3c_1 + 1) \mathbf{I} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{D}_1 - (3c_2 + 1) \mathbf{I} \cdot (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{D}_2 \} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$
(8.84)

Somit haben wir für den effektiven Hyperfeintensor:

$$\mathbf{A} = c_1 \mathbf{a}_1 + c_2 \mathbf{a}_2 + 2 \frac{c_1 c_2}{5J} (\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \cdot \{ (3c_1 + 1) \mathbf{D}_1 - (3c_2 + 1) \mathbf{D}_2 \}$$
(8.85)

^[66] Der Notation an anderer Stelle in dieser Arbeit folgend, ist $c_1 = \Gamma_1(s_1)$ und $c_2 = \Gamma_1(s_2)$.

^[67] Dabei mache ich Gebrauch von $\sum_{q} T_{q}^{(1)*} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{a}^{T} \cdot \mathbf{I}) \hat{T}_{q}^{(1)} (\mathbf{S}) = \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{D}^{T} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$.

Mit den reellen symmetrischen Projektionsmatrizen \mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 , die ich in Gl. (8.26) und (8.27), eingeführt hatte,

$$\mathbf{M}_{1} = c_{1}\mathbf{1} + \frac{2c_{1}c_{2}}{5J} \left[(3c_{1}+1)\mathbf{D}_{1} - (3c_{2}+1)\mathbf{D}_{2} \right]$$
(8.86)

$$\mathbf{M}_{2} = c_{2}\mathbf{1} + \frac{2c_{1}c_{2}}{5J} [(3c_{2}+1)\mathbf{D}_{2} - (3c_{1}+1)\mathbf{D}_{1}]$$
(8.87),

lässt sich kompakter schreiben:

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{M}_1 + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{M}_2 \tag{8.88}$$

Gl. (8.88) umfasst die bekannten Gleichungen (8.26) und (8.27), ist aber allgemeiner, weil wir in Gl. (8.88) zulassen, dass der Kernspin mit beiden elektronischen Spinzentren wechselwirkt (vgl. Gl. (8.73)). Damit kann beispielsweise auch die Hyperfeinkopplung zwischen einem elektronischen Spinzentrum und dem Kernspin des anderen Zentrums ("Superhyperfeinkopplung") berücksichtigt werden.

Für den *S*-Mixing-Beitrag der anisotropen symmetrischen Kopplung, $\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$, erhalten wir auf ganz ähnliche Weise:^[68]

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{M}_1 + \mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{M}_2 + \frac{3c_1c_2(c_2 - c_1)}{5J}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{D}_{12}$$
(8.89)

Dieses Ergebnis stellt eine Erweiterung der bekannten Gleichungen dar.

Wir wenden uns jetzt dem effektiven Zeeman-Term zu:

$$\hat{H}_{\text{Zee}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{\hat{S}} \tag{8.90}$$

Dazu betrachten wir die Störung:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i=1,2} \left\{ \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right\} + \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \mathbf{D}_{12} \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$$
(8.91)

Das Vorgehen ist vollkommen analog zur Behandlung der Hyperfeinkopplung, denn das Magnetfeld kann formal als Kernspin betrachtet werden. In Analogie zu Gl. (8.89) ergibt sich somit der effektive *g*-Tensor in Gl. (8.92):

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{M}_1 + \mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{M}_2 + \frac{3c_1c_2(c_2 - c_1)}{5J}(\mathbf{g}_1 - \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{D}_{12}$$
(8.92)

Bis auf den letzten, zusätzlichen Term, stimmt dies mit Gl. (8.28) überein.

^[68] Antisymmetrischer Austausch trägt in PT2 nicht bei.

Auf Vorzeichenfehler in Lit. 64 wurde von Li et al.⁶⁶ hingewiesen, ein Vorzeichenfehler findet sich auch in Gl. 10 von Lit. 68 und entsprechend in Gl. 4.46 in Lit. 246. Prinzipiell muss auch auf die Reihenfolge der Multiplikation geachtet werden ($\mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}$ oder $\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B}$). In dieser Hinsicht sind einige Gleichungen in Lit. 66 und 67 inkorrekt. Aus der falschen Reihenfolge der Multiplikation ergaben sich in Lit. 67 (dort sind die Gleichungen 3a–c betroffen, 7 und 8 sind korrekt) und Lit. 66 keine Fehler; eventuelle Fehler in Lit. 68 sollten sehr klein sein. Kapitel 8 Exakte Spinprojektion für Dubletts und Tripletts

9 Thermodynamische und spektroskopische Eigenschaften von Mn₁₂-Einzelmolekülmagneten

Der tetragonale Spincluster Mn_{12} repräsentiert den zuerst entdeckten Einzelmolekülmagneten und ist vermutlich das experimentell am besten untersuchte austauschgekoppelte Molekül. Ein zufriedenstellendes quantitatives Verständnis der wichtigsten thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften auf Grundlage der Elektronenstruktur konnte bisher aber nicht erreicht werden.

Aus diesem Anlass haben wir über DFT-Rechnungen im Broken-Symmetry-Ansatz Kopplungskonstanten für die isotrope Austauschwechselwirkung zwischen den zwölf Mn-Spinzentren sowie Tensoren für die lokale Nullfeldaufspaltung (zero-field splitting, ZFS) bestimmt. Die Bewertung der so erhaltenen Parametrisierung des Many-Spin-Hamiltonoperators (MSH) erfolgt durch Vergleich der berechneten thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften mit verfügbaren experimentellen Daten. Die magnetische Suszeptibilität (berechnet nach der Finite-Temperature-Lanczos-Methode) wird gut beschrieben, ebenso wie das aus inelastischer Neutronenstreuung (inelastic neutron scattering, INS) abgeleitete Anregungsspektrum. Unsere gegenwärtige Parametrisierung des 12-Spin-MSH-Modells stellt damit gegenüber früheren Vorschlägen für die Kopplungskonstanten eine signifikante Verbesserung dar und ermöglicht darüber hinaus eine verfeinerte Interpretation der INS-Spektren von Mn₁₂. Durch eine Behandlung der anisotropen Wechselwirkungen in dritter Ordnung Störungstheorie bilden wir den MSH ab auf den Giant-Spin-Hamiltonoperator (GSH) des effektiven S = 10 Grundzustands. Obwohl die Übereinstimmung mit Hochfeld-EPR-Experimenten (high-field EPR, HF-EPR) nicht perfekt ist, weisen die Ergebnisse doch in die richtige Richtung und erklären damit erstmals aus mikroskopischer Sicht die Winkelabhängigkeit der Spektren. Wir zeigen, dass die transversale Anisotropie des effektiven S = 10 Multipletts durch ZFS-induzierte Beimischung der Zustände angeregter Austauschmultipletts entsteht. Dieser Effekt wird in der genäherten D_{2d} -Permutationsgruppe des Austausch-Hamiltonoperators gründlich analysiert.

Abgesehen von den spezifischen Einblicken in das Mn_{12} -System liefert dieses Kapitel möglicherweise ein prototypisches Beispiel für die theoretische Bestimmung von Parametern des Spin-Hamiltonoperators und deren anschließende Validierung anhand einer Reihe diverser experimenteller Daten.

Der Inhalt dieses Kapitels ist veröffentlicht in: Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. J. Phys. Chem. A 2016, 120, 6864–6879.

9.1 Einführung

Anfang der 90er Jahre wurde gefunden, dass es sich bei dem etwa ein Jahzehnt zuvor publizierten²⁶ tetragonalen Mn₁₂-Spincluster um einen Einzelmolekülmagneten (singlemolecule magnet, SMM) handelt.^{27–29} Durch nachfolgende synthetische Anstrengungen (für einen Übersichtsartikel, siehe Lit. 32) ist eine ganze Familie von Komplexen mit allgemeiner Formel [Mn₁₂O₁₂(RCO₂)₁₆(ROH)₄] entstanden. Die meisten Mitglieder dieser Familie unterscheiden sich nur in der Art der verbrückenden Carboxylat-Liganden und den terminalen Alkanol- oder Aquo-Liganden, sodass im Hinblick auf spektroskopische und thermodynamische Eigenschaften in erster Näherung auf eine Unterscheidung der verschiedenen Mn₁₂-Spezies verzichtet werden kann. Von der Vielzahl hochinteressanter Quanteneffekte, die an diesem mittlerweile wohl am besten untersuchten^{5,8,32} anisotropen molekularen Spinsystem beobachtet wurden, seien nur das Phänomen des Quantentunnelns des Magnetisierung (QTM),²²⁻²⁴ die Interferenz der BPI),^{213,247,248} Berry-Phase²¹² interference, und (Berry phase magnetische Verpuffung/magnetische Lawinen (magnetic deflagration, magnetic avalanches) genannt.²⁴⁹⁻²⁵¹ Mit dem Ziel, zu einem besseren Verständnis dieses komplizierten Spinsystems zu gelangen, sind die Eigenschaften von Mn₁₂-Molekülen mittels einer

Vielzahl sehr ausgeklügelter experimenteller Techniken untersucht worden. Ein einheitliches Verstehen der verschiedenen Beobachtungen kann aber erst aus mikroskopischer Blickwarte gewonnen werden.

Die theoretische Berechnung von magnetischen Observablen mehrkerniger Spincluster verläuft in zwei getrennten Schritten. Zuerst muss eine geeignete Parametrisierung des Many-Spin-Hamiltonoperators (MSH) gefunden werden, sodass das System ausschließlich durch effektive Wechselwirkungen der lokalen Spinzentren beschrieben wird. Aus der exakten oder genäherten Lösung des MSH, welcher also gewissermaßen einen Zwischenhalt in der theoretischen Behandlung darstellt, können dann die interessierenden physikalischen Eigenschaften berechnet werden. Eine vollständige Diagonalisierung des MSH ist konzeptionell am einfachsten, denn sämtliche Observable können dann direkt aus den Eigenwerten und Eigenfunktionen berechnet werden. Vollständige Diagonalisierung ist aber nur für kleine Cluster durchführbar, sodass je nach Größe des Systems, der Topologie der Spinkopplung sowie der jeweils interessierenden magnetischen Eigenschaft eine geeignete Näherungsmethode gewählt werden muss.²⁵²

In den weitaus meisten mehrkernigen SMMs stellt die isotrope Austauschkopplung vom Heisenberg-Typ die wichtigste Wechselwirkung im MSH-Modell dar. Tatsächlich stellte sich die Frage nach der Stärke der Austauschkopplung zwischen den Mn-Spinzentren in Mn₁₂ gleich in der Geburtsstunde des "molekularen Magnetismus".²⁹ Seitdem ist verschiedentlich versucht worden, die Kopplungskonstanten zu bestimmen. Aus Anpassungen experimenteller Daten,^{204,218,253} oder aus theoretischen Rechnungen (im LDA+U-Modell²⁵⁴ oder mittels Broken-Symmetry-DFT⁹⁸) wurden bisher sehr unterschiedliche Werte für die Kopplungskonstanten $\{J\}$ abgeleitet. Hier ragt die sorgfältige Arbeit von Chaboussant et al.²⁵³ heraus, denn die von diesen Autoren vorgeschlagenen Kopplungen $\{J\}$ passen gut an die magnetische Suszeptibilität bei hoher Temperatur (T > 80 K). Die Kopplungskonstanten passen nicht perfekt zu den in INS-Spektren beobachteten Übergängen zu angeregten Austauschmultipletts, sind aber, wie in Lit. 253 und 255 angemerkt, den entsprechenden Resultaten aus früheren Arbeiten^{98,204,218,254} überlegen. Allerdings hatten Chaboussant et al.²⁵³ die Kopplungskonstanten in einer simultanen Anpassung von temperaturabhängiger magnetischer Suszeptibilität und INS-Daten bestimmt, es fehlt also eine Rechtfertigung
der $\{J\}$ aus mikroskopischer Sicht. Tatsächlich weichen unsere hier theoretisch berechneten $\{J\}$ von diesem bisher besten Satz²⁵³ deutlich ab. Zur Berechnung von INS-Spektren ergänzen wir das isotrope Austauschmodell in diesem Zusammenhang erstmals um die lokale Nullfeldaufspaltung (zero-field splitting, ZFS) an den einzelnen Spinzentren. Dadurch ergibt sich eine detaillierte Neuinterpretation der experimentellen INS-Spektren.^{253,256}

Erst vor kurzem hatten Mazurenko et al.²⁵⁷ mit der LDA+U Dichtefunktional-Methode Austauschkopplungen, lokale ZFS-Tensoren und erstmals auch Tensoren für den antisymmetrischen (Dzyaloshinsky-Moriya, DM) Austausch zwischen Paaren von Spinzentren berechnet. Diese Parametrisierung war anschließend von Hanebaum und Schnack²⁵⁸ im Hinblick auf ihre Eignung zur Beschreibung thermodynamischer Daten evaluiert worden (die magnetische Suszeptibilität hat hier den eindeutig höchsten diagnostischen Wert²⁵⁸). Dabei wurden die {J} aus Lit. 257 versehentlich um einen Faktor 2 zu klein gewählt. Jedoch sind auch die korrekt aus Lit. 257 übernommenen {J} hochgradig mangelhaft (s.u.).

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass Elektronenstruktur-Rechnungen bisher keine zufriedenstellende Erklärung für magnetische Suszeptibilität und INS-Spektren von Mn_{12} liefern konnten. Das Verständnis der außerordentlichen quantenmechanischen Eigenschaften dieses paradigmatischen (und ersten) Einzelmolekülmagneten bleibt damit eingeschränkt.

Mit dem lokalen "Ursprung" der magnetischen Anisotropie hatten sich schon frühere Arbeiten beschäftigt.^{34,104,259,260,} Es ist uns aber nur eine einzige explizite Untersuchung bekannt, wie sich die Nullfeldaufspaltung des S = 10 Grundzustands aus dem anisotropen MSH ergibt.²⁶¹ Der GSH für S = 10 war jedoch nur im Grenzfall starken Austauschs (Strong-Exchange-Limit) konstruiert worden, mit unrealistischen Werten für die Kopplungskonstanten. Der erhaltene axiale GSH (mit S_z -Symmetrie) scheitert damit prinzipiell an einer qualitativen Erklärung von sowohl HF-EPR Daten,^{34,262} als auch BPI-Effekten beim Quantentunneln der Magnetisierung.²¹³ Der Vollständigkeit halber zitieren wir eine Reihe lehrreicher früher Arbeiten zu Many-Spin-Effekten in Mn₁₂.²⁶³⁻²⁶⁵ Diese gingen aber, gewissermaßen *ad hoc*, vom "Florentine"²⁶⁶ Kopplungsschema aus. Dabei wird in vier Paaren Mn³⁺(s = 2)–Mn⁴⁺($s = \frac{3}{2}$) jeweils starke antiferromagnetische Kopplung zu $s = \frac{1}{2}$ angenommen. Für das "Florentine" 8-Spin-Modell wird dadurch die Dimension des Zustandsraums auf 10 000 reduziert (für das 12-Spin-Modell gibt es 100 000 000 Zustände). Es ist seither aber gezeigt worden (s. z.B. Lit. 204, 267), dass es sich bei diesem vereinfachten Kopplungsschema nicht um eine brauchbare Näherung handelt, auch dann nicht, wenn nur das Grundzustandsmultiplett interessiert.²⁶⁷

Hier soll nun also ein Beitrag zu einem besseren Verständnis der magnetischen Eigenschaften von Mn_{12} geleistet werden. Die aus Broken-Symmetry DFT-Rechnungen erhaltenen $\{J\}$ liefern eine gute Beschreibung der magnetischen Suszeptibilität. In Verbindung mit lokalen ZFS-Tensoren ergibt sich neben guter Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen INS-Spektren^{253,256} eine verfeinerte Interpretation der experimentellen Daten.

HF-EPR Experimente³⁴ und Untersuchungen zur magnetischen Relaxation in angelegtem Magnetfeld,²¹³ zu deren Deutung ein S = 10 GSH adäquat ist, belegen, dass Mn₁₂ bezüglich Drehungen um die leichte Achse der Magnetisierung (S_4 -Achse des Moleküls) nicht isotrop ist. Wir zeigen hier durch eine Abbildung MSH \rightarrow GSH in Störungstheorie dritter Ordnung,¹⁵ wie transversale Anisotropie durch die ZFSinduzierte Beimischung angeregter Multipletts (*S*-Mixing^{15,60,61,74}) entsteht, sodass eine Beziehung zu den zitierten experimentellen Arbeiten^{34,213} hergestellt werden kann.

9.2 DETAILS DER BERECHNUNGEN

9.2.1 DFT-Rechnungen

Die mittels Röntgenbeugung bestimmte Molekülstruktur von $Mn_{12}^{t}BuAc =$ [Mn₁₂O₁₂(^tBu-CH₂CO₂)₁₆(CH₃OH)₄]·CH₃OH wurde Lit. 34 entnommen. Während die Verzerrungen²⁶⁰ Solvens-Molekülen rhombische Fehlordnung in von der "ursprünglichen"²⁶ Mn₁₂Ac-Spezies $(Mn_{12}Ac$ = [Mn₁₂O₁₂(CH₃CO₂)₁₆(H₂O)₄]·2CH₃CO₂H·4H₂O) hervorruft und damit die Analyse spektroskopischer Experimente verkompliziert (ein sehr guter Übersichtsartikel ist Lit. 24), gibt es für Mn_1^{t} BuAc keine vergleichbar bedeutende Solvens-Fehlordnung, sodass hier tatsächlich axiale Symmetrie vorliegt (s. die Übersichtsartikel von Bagai und Christou³² und von Hill,²⁰⁹ sowie die dort zitierten Arbeiten).

Für die DFT-Rechnungen haben wir die großen ^{*t*}BuAc-Liganden auf Acetat-Liganden gestutzt, anschließend die Positionen der Wasserstoffatome mit dem Jaguar 7.8-Programm¹¹² optimiert. Dazu wurden das BP86-Funktional^{85,86} und der lacv3p**-Basissatz mit Mn-Pseudopotential verwendet.¹³⁶ Die Molekülstruktur ist in Abbildung 9-1 gezeigt.

Zur Berechnung von Austauschkopplungen von Mn-Spinclustern stellt das B3LYP-Hybridfunktional^{85,89} eine sehr vernünftige und häufig getroffene Wahl dar (s. z.B. Lit. 94, 99, 268, 269, 270, 273). Daher haben wir im Anschluss an die Strukturoptimierung genaue Einzelpunktrechnungen auf B3LYP/lacv3p**-Level durchgeführt, und zwar für den High-Spin-Zustand (S = 22, parallele Kopplung aller Einzelspins) sowie mehrere BS-Konfigurationen.



Abbildung 9-1: In DFT-Rechnungen verwendete Molekülstruktur (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen); die ^{*t*}BuAc-Liganden in Mn_{12} ^{*t*}BuAc³⁴ wurden durch Ac-Liganden ersetzt, wie im Text erklärt. Farben: Mn^{4+} (s = 3/2) – blaue Kugeln (Zentren 1–4), Mn^{3+} (s = 2) – cyanfarbene Kugeln (Zentren 5–12), O – rote Stäbe, C – graue Stäbe. Die O-Atome, die die elongierten Jahn-Teller-Achsen der acht Mn^{3+} -Ionen definieren, sind in pink dargestellt. Adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Wie in Lit. 257 nehmen wir ein Modell mit sieben verschiedenen Austauschkopplungen an (der Kopplungsgraph ist in Abbildung 9-5 dargestellt).

Die DFT-Energien können auf den Heisenberg-Hamiltonoperator abgebildet werden, indem die BS-Zustände als Ising-Zustände mit definierten (betragsmäßig maximalen) Projektionen der lokalen Spins auf eine gemeinsame Referenzachse interpretiert werden (s. Abschnitt 3.2.1). Aus den Energien einer Zahl geeignet gewählter Spinkonfigurationen (s. Begleitmaterial zu Lit. 16) lösen wir das überbestimmte Gleichungssystem nach den Kopplungskonstanten {*J*} durch ein Least-Squares-Fitting.^{271,272} Die Qualität der Lösung verbessert sich gegenüber einer früheren Arbeit⁹⁸ deutlich, der mittlere absolute Fehler ist um etwa ein Drittel reduziert. Dies kann in erster Linie auf die größere Flexibilität unseres Modells mit sieben anstelle von vier verschiedenen Kopplungskonstanten zurückgeführt werden.

Zur Bestimmung der lokalen ZFS-Tensoren wurden mit dem Turbomole-Programm¹¹³ Einzelpunktrechnungen durchgeführt, mit dem BP86 GGA-Funktional, flexiblem IGLO-II Basissatz¹⁴¹ an den Atomen der Liganden und einem 9s7p4d-Allelektronen-Basissatz an Mn.¹³⁹ Nach der Übertragung der SCF-Orbitale in unser hauseigenes Programm MAG,¹⁰⁰ wurden die ZFS-Tensoren nach dem zuerst von Pederson und Khanna (PK)¹⁰² vorgeschlagenen Schema (allerdings mit den von van Wüllen korrigierten Vorfaktoren^{56,104}) in zweiter Ordnung Störungstheorie nach der Spin-Bahn-Kopplung berechnet. In der AMFI-Näherung^{105,106} werden ZFS-Tensoren der einzelnen Zentren erhalten, indem effektive atomare Spin-Bahn-Operatoren nur für das jeweils interessierende Mn-Zentrum berücksichtigt werden. Aufgrund der *S*₄-Symmetrie müssen nur die ZFS-Tensoren der drei nicht-äquivalenten Zentren Mn1, Mn5 und Mn9 (s. Abbildung 9-1) explizit berechnet werden. Die übrigen Tensoren ergeben sich durch Drehungen um die *S*₄-Achse (die *z*-Achse).

Derzeit können DFT-Rechnungen die Nullfeldaufspaltung in 3*d*-Metallkomplexen nicht quantitativ reproduzieren. Mit experimentellen Daten oder einer nachweislich genaueren theoretischen Methode als Maßstab, ist es aber opportun, systematische Mängel semiempirisch auszugleichen. So fand eine frühere Arbeit⁶⁸ auf demselben Theorielevel (BP86-Funktional, gleicher Basissatz wie hier), dass der axiale ZFS-Parameter *d* von Mn³⁺-Zentren (*s* = 2) in oktaedrischer Umgebung ziemlich systematisch um einen Faktor 2 unterschätzt wird, die Rhombizität *e/d* dagegen meist

gut mit dem Experiment übereinstimmt. Sehr ähnliche Beobachtungen machte auch eine andere Arbeitsgruppe in BP86-PK Rechnungen für Mn^{3+} -Zentren mit Anisotropie vom Ising-Typ (d < 0).²⁷⁴ Mit dem BP86-Funktional wird die axiale Nullfeldaufspaltung für Mn^{3+} auch unterschätzt, wenn d > 0;²⁷⁵ das Verhältnis e/d ist kompatibel mit experimentellen Daten und hochgenauen (deutlich aufwendigeren) NEVPT2-Rechnungen.²⁷⁵

Eine semiempirische Korrektur der berechneten lokalen ZFS-Tensoren mit einem Faktor ~2 erscheint damit auch für Mn_{12} gerechtfertigt. Den genauen Wert des globalen Skalierungsfaktors,^[69] legen wir fest, indem wir für den dominanten axialen GSH-Parameter $D \approx -0.459$ cm⁻¹ verlangen (in Abschnitt 9.3.5 ergibt sich ein Faktor von ~2.25). Verschiedene Arten spektroskopischer Experimente ergaben in etwa denselben Wert für D (mit Abweichungen von ca. 1–2%). Dieser Parameter ist daher gut geeignet, um den Skalierungsfaktor festzulegen.

Es soll aber noch einmal betont werden, dass die semiempirische Skalierung der lokalen ZFS-Tensoren im Großen und Ganzen nicht an experimentelle Daten für Mn_{12} angepasst ist, vielmehr ein Korrekturfaktor ~2 tatsächlich antizipiert wurde. Insofern stellt die Tatsache, dass auf diese Weise ein *D* nahe am experimentellen Wert erhalten werden kann, einen Erfolg unserer MSH-Parametrisierung dar.

9.2.2 Many-Spin Hamiltonoperator und Spinprojektion

Isotroper Austausch wird im Heisenberg-Modell durch die Kopplungskonstanten $\{J_{ij}\}$ parametrisiert:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$$
(9.1).

Die Spin-Rotationssymmetrie wird von anisotropen Termen gebrochen:

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i} + \sum_{i < j} \hat{\mathbf{s}}_{i} \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{j} + \sum_{i < j} \mathbf{d}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i} \times \hat{\mathbf{s}}_{j} + \mu_{B} \sum_{i} \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_{i} \cdot \hat{\mathbf{s}}_{i} + \sum_{i,q} b_{4,i}^{q} \hat{o}_{4}^{q}(\mathbf{s}_{i})$$
(9.2)

^[69] Mittels einer ähnlichen DFT-Methodik wurde vor kurzem gefunden, dass für Mn⁴⁺-Ionen ($s = \frac{3}{2}$) in verschiedenen oktaedrischen Koordinationsumgebungen *d* im Mittel um ~30% unterschätzt wird.²⁹⁶ Die viel geringere Größe der Mn⁴⁺-ZFS-Tensoren (diese tragen zum effektiven *D* nur etwa 1% bei) rechtfertigt eine Skalierung aller ZFS-Tensoren mit demselben Faktor ~2.

Wir beschränken uns hier hauptsächlich auf lokale ZFS, $\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$, untersuchen am Rande aber auch den (weniger wichtigen) antisymmetrischen Austausch, $\mathbf{d}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \times \hat{\mathbf{s}}_j$,²⁵⁷ symmetrische anisotrope Kopplung (in der Punkt-Dipol-Näherung), $\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$, sowie lokale ZFS höherer Ordnung (k = 4), die durch lokale Stevens-Operatoren^{57,58} $\hat{o}_{4,i}^q$ und die (reellen) Stevens-Parameter $b_{4,i}^q$ beschrieben wird. Lokale Zeeman-Terme, $\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$, repräsentieren die Wechselwirkung mit dem externen Magnetfeld.

Verglichen mit dem MSH vereinfacht der GSH (Gl. (9.3)) die Beschreibung spektroskopischer Daten drastisch: Für Mn_{12} (S = 10) hat der Zustandsraum nur noch eine Dimension von 2S+1=21.

$$\hat{\overline{H}} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \sum_{k=2,4,\dots} \sum_{q=-k}^{+k} B_k^q \hat{O}_k^q(\mathbf{S})$$
(9.3)

Für die axialen und rhombischen Parameter gilt: $D = 3B_2^0$ bzw. $E = B_2^2$. Aufgrund der tetragonalen Symmetrie der hier betrachteten Mn₁₂-Spezies ist E = 0. Mit Blick auf die eingangs zitierten experimentellen Arbeiten^{34,213} interessieren uns ZFS-Terme bis k = 6. Wir führen daher die van Vleck-Transformation⁷² zwecks Spinprojektion bis zur dritten Ordnung durch. Zur besseren Anschaulichkeit, stellen wir – wie in Abschnitt 6.2.1 erklärt – die Stevens-Operatoren durch ihre klassischen Energieoberflächen in den Abbildungen 9–2, 9–3 und 9–4 dar.^[70]

Für die Spinprojektion müssen zunächst die Spinmultipletts vorliegen. Wenn nur Terme mit Tensorstufe $k \le 2$ im anisotropen Störterm $\hat{H}^{(1)}$ vorkommen ($\hat{\mathbf{s}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \equiv \sum_{q=-2}^{+2} T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_i) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_i)$), können in dritter Ordnung nur Multipletts mit $8 \le S \le 12$ zum S = 10 GSH beitragen. Unter Nutzung der Σ_z -Symmetrie von $\hat{H}^{(0)}$, arbeiten wir also im M = 8 Unterraum. Da in diesem Unterraum aber immer noch 1 954 108 Multipletts existieren, muss eine Obergrenze für die Energie gezogen werden.

^[70] Im Gegensatz zu den entsprechenden Oberflächen in den vorhergehenden Kapiteln wird der Energieschwerpunkt aber nicht verschoben, d.h. die mittlere Energie ist Null.

Bei Berücksichtigung der ersten 59 Multipletts (berechnet nach der Lanczos-Methode), scheinen die GSH-Parameter gut konvergiert zu sein.



Abbildung 9-2: Klassische Anisotropieoberflächen für die fünf Stevens-Operatoren zweiter Stufe. Der Spinvektoroperator wird, wie schematisch dargestellt, durch einen klassischen Vektor ersetzt. Wenn die Molekülachse von Mn₁₂ entlang z orientiert ist, gestattet die S_4 -Symmetrie nur den eingerahmten Operator \hat{O}_2^0 . Dieser hat unter der vorgenommenen "klassischen" Ersetzung die Form eines d_{z^2} -Orbitals. Die übrigen Oberflächen (radiale Distanz vom Ursprung entspricht dem Betrag der Energie für die jeweilige Orientierung des Spins; blau: positives Vorzeichen der Energie, rot: negatives Vorzeichen) entsprechen den Formen den übrigen reellen *d*-Orbitale.

Für einen gegebenen Satz von Kopplungskonstanten werden die Spinquantenzahlen und Energien der Multipletts, sowie die diagonalen und außerdiagonalen RMEs der verschiedenen Einzentren- und Zweizentren-ITOs auf der Festplatte gespeichert. Um für eine konkrete Parametrisierung von $\hat{H}^{(1)}$ die Darstellung des MSH $\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$ im Raum der magnetischen Zustände der ausgewählten Multipletts aufzustellen, müssen nach dem Wigner-Eckart-Theorem nur noch 3*j*-Symbole berechnet werden.

Es ist vorgeschlagen worden, dass spin-vibronische Kopplung ZFS-Terme höherer Ordnung erzeugen könnte.²⁷⁶ In neuerer Zeit hat sich aber die Auffassung durchgesetzt,

dass die GSH-Eigenschaften von mehrkernigen 3*d*-Übergangsmetall-SMMs meistens auf den zugrundeliegenden MSH zurückgeführt werden können.^{210,214}



Abbildung 9-3: Klassische Anisotropieoberflächen für die Stevens-Operatoren vierter Stufe. Die Oberflächen entsprechen den neun reellen *g*-Orbitalen (Bahndrehimpulsquantenzahl l = 4). Nur die eingerahmten Operatoren sind mit der *S*₄-Symmetrie verträglich.



Abbildung 9-4: Klassische Anisotropieoberflächen für die drei Stevens-Operatoren sechster Stufe, die mit S_4 -Symmetrie verträglich sind.

9.2.3 Magnetische Suszeptibilität

Im experimentellen Bereich (bis T = 300 K) haben wir die magnetische Suszeptibilität χ für eine Pulverprobe mithilfe der Finite-Temperature-Lanczos-Methode (FTLM) berechnet.^{277,278} Zu diesem Zweck wurde eigens eine Reihe von Computerprogramme geschrieben (in C und MATLAB; die Ausführung wird mit einem Shell-Skript verknüpft). Für molekulare Spincluster wurde FTLM zuerst von Schnack und Mitarbeitern eingesetzt.^{279–281} Eine vollständige Beschreibung des Algorithmus kann an anderer Stelle gefunden werden.²⁷⁷ Hier sollen nur ganz knapp die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden.

Die exakte Berechnung der molekularen Zustandssumme $q \equiv Tr\{e^{-\beta \hat{H}}\} = \sum_{i} e^{-\beta E_{i}}$ erfordert Kenntnis aller Eigenwerte und ist für große Systeme (Zustandsraum der Dimension dim*H*) nicht durchführbar. Ziel der FTLM ist eine Näherung über ein Random Sampling einer im Vergleich zu dim*H* kleinen Zahl (*R* · *L*) von Zuständen:

$$q \approx \frac{\dim H}{R} \sum_{r=1}^{R} \sum_{l=1}^{L} \left| \left\langle l(r) \middle| r \right\rangle \right|^2 e^{-\beta E_{l(r)}}$$
(9.4)

In Gl. (9.4) ist $|r\rangle$ ein Zufallsvektor im Zustandsraum. Das Sampling erfolgt über insgesamt *R* solcher Zufallsvektoren, die jeweils den Startvektor für die Lanczos-Iterationen mit *L* Schritten darstellen. Den *l*-ten Eigenwert der am Ende der Iterationen vorliegenden tridiagonalen Matrix der Dimension $L \times L$ bezeichnen wir mit $E_{l(r)}$, der zugehörige Eigenvektor ist $|l(r)\rangle$. Explizit haben wir nur das isotrope Heisenberg-Modell behandelt. So kann nämlich die für das anisotrope MSH-Modell höchst aufwendige Berechnung der molekularen Zustandssumme durch Ausnutzung der Spin-Symmetrie und der räumlichen Symmetrie^{59,204} stark vereinfacht werden. Wir verwendeten die S_4 -Symmetrie (irreduzible Darstellung Γ) und die Σ_z -Symmetrie (Eigenwert *M*):

$$q \approx \sum_{M} \sum_{\Gamma} \frac{\dim H_{M,\Gamma}}{R_{M,\Gamma}} \sum_{r=1}^{R_{M,\Gamma}} \sum_{l=1}^{L_{M,\Gamma}} \left| \left\langle l(r_{M,\Gamma}) \right| r_{M,\Gamma} \right\rangle \right|^2 e^{-\beta E_{l(r)}^{M,\Gamma}}$$
(9.5)

Die Magnetisierung M_B ist wie folgt definiert:

$$M_B = -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_T \tag{9.6}$$

Die Definition der magnetischen Suszeptibilität ist:⁸⁴

$$\chi = \left(\frac{\partial M_B}{\partial B}\right)_T \tag{9.7}$$

Zwischen der Freien Helmholtz-Energie F und der kanonischen Zustandssumme Q besteht die bekannte Beziehung $F = -kT \ln Q$. Für ein System aus N unterscheidbaren Teilchen berechnet sich die kanonische Zustandssumme über $Q = q^N$. Damit erreicht man Gl. (9.8):

$$\chi = NkT \left(\frac{\partial^2 \ln q}{\partial B^2}\right)_T$$
(9.8)

Suszeptibilitätsdaten werden manchmal in Form des sogennanten effektiven magnetischen Moments angegeben:⁸⁴

$$\mu_{\rm eff} = \left(\frac{3kT\chi}{N\mu_B^2}\right)^{1/2} \tag{9.9}$$

Für die einzelnen Beiträge der Zustände mit definiertem $\hat{\Sigma}_z$ -Eigenwert sind – unter Annahme isotroper und identischer lokaler *g*-Tensoren – die Ableitungen nach *B* analytisch bekannt und hängen nicht von der Orientierung des Feldes ab.

Wir fanden für das Heisenberg-Modell, dass die Suszeptibilität im Bereich T < 100 K für R = 100 und L = 100 nicht hinreichend konvergiert ist. Tatsächlich ist bekannt, dass FTLM bei niedrigen Temperaturen manchmal Probleme bereitet. Mit der Renormierung der Beiträge der in ihrem jeweiligen Raum der Symmetrie Γ niedrigsten Multipletts konnte jedoch eine nachträgliche Korrektur gefunden werden, die über den gesamten Temperaturbereich offenbar die richtigen Suszeptibilitätskurven liefert, wie ein Vergleich mit entsprechenden Daten aus Lit. 258 und einer für die niedrigsten Temperaturen gültigen Berechnung aus den exakten Eigenzuständen zeigte. Weitere Details hierzu sind im Begleitmaterial zu Lit. 16 gegeben.

Dadurch, dass anisotrope Terme die S_4 -Symmetrie und (noch bedeutender) die Σ_z -Symmetrie brechen, steigen bei Behandlung des "vollständigen" MSH Rechenaufwand und Speicherbedarf dramatisch an. Solche Rechnungen (für Mn₁₂ hat der Zustandsraum die Dimension 100 000 000) sind aber mittlerweile im Bereich des Möglichen, wie Hanebaum und Schnack²⁵⁸ kürzlich bei einer Bewertung des anisotropen MSH von Mazurenko et al.²⁵⁷ gezeigt haben. Für Mn₁₂ sind ZFS-Korrekturen aber nur für T < 25 K ziemlich signifikant. Für diesen Bereich haben wir χ im Unterraum aller Multipletts mit Energien < 144 K berechnet, durch vollständige Diagonalisierung des MSH (Heisenberg + ZFS) bei *B*, *B* + *dB* und *B*+ 2*dB* (zur Bestimmung der zweiten Ableitung in Gl. (9.8)). Die für eine Pulverprobe nötige sphärische Mittelung über die Orientierung des Magnetfeldes wurde mit einem Integrationsgitter simuliert.^{258,282} Verglichen mit FTLM im vollständigen Zustandsraum verringert die Näherung der Unterraum-Diagonalisierung Rechenaufwand und Speicherbedarf drastisch.

9.3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

9.3.1 Austauschkopplungen



Abbildung 9-5: Kopplungsgraph für Mn₁₂ (Nummerierung der Atome wie in Abbildung 9-1). Zentren 1–4 sind Mn⁴⁺-Ionen (s = 3/2), Zentren 5–12 Mn³⁺ (s = 2). Die verschiedenen Farben der Verbindungslinien zeigen verschiedene Stärken der paarweisen Austauschkopplung an: rot = $J_{1,2}$, hellblau = $J_{1,3}$, grün = $J_{1,6}$, schwarz = $J_{1,9}$, schwarz gestrichelt = $J_{1,11}$, gelb = $J_{6,9}$, gelb gestrichelt = $J_{6,11}$. Die exakte S_4 (oder C_4) Spinpermutations-Symmetrie wird durch den Rundpfeil im Zentrum angedeutet. Dieser repräsentiert die S_4 -Symmetrielemente, d.h. Vertauschungen von Spinzentren entsprechend Drehungen C_4 , C_2 und C_4^3 um die vertikale Achse des Kopplungsgraphen. Die ungefähre D_{2d} -Symmetrie unseres Kopplungsmusters wird durch vier zusätzliche Symmetrieelemente verdeutlicht, zwei senkrechte C'_2 -Achsen und zwei Diederebenen σ_d . Die in Lit. 257 gewählte Nummerierung der Mn-Zentren wird aus unserer Nummerierung wie folgt gewonnen: $2\rightarrow 4$, $7\rightarrow 8$, $9\rightarrow 11$, $10\rightarrow 12$. Dies entspricht im Kopplungsgraphen der C'_2 -Permutation. Adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Bezüglich eines Heisenberg-Hamiltonoperators in der Form $\hat{H} = \sum_{i < j} J_{ij} \hat{\mathbf{s}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_j$, ^[71] vergleichen wir in Tabelle 9-1 die Austauschkopplungen aus DFT-Studien (Lit. 98 und

^[71] Für zwei Zentren bedeutet diese Schreibweise $\hat{H} = J_{1,2}\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$.

257) und aus dem simultanen Fitting von Suszeptibilitätsdaten und INS-Anregungen²⁵³ mit unseren gegenwärtigen B3LYP-Ergebnissen.^[72]

Park et al.⁹⁸ und Chaboussant et al.²⁵³ setzten - wie in früheren Arbeiten^{29,204,218} – *a* priori $J_{1,9} = J_{1,11}$, $J_{6,9} = J_{7,9}$ und $J_{1,2} = J_{1,3}$. Es hat $\hat{H}^{(0)}$ dann D_{2d} -Symmetrie; die molekulare Symmetriegruppe S_4 ist eine (invariante) Untergruppe von D_{2d} . Selbst bei D_{2d} -Symmetrie dürften jedoch die Kopplungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn (nearest neighbor, NN, und next nearest neighbor, NNN) im leicht gestauchten Mn⁴⁺-Tetraeder verschieden sein (d.h. $J_{1,2}$ (NN) $\neq J_{1,3}$ (NNN)).

Tabelle 9-1: Vergleich zwischen früheren Vorschlägen für die Kopplungskonstanten und den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die $\{J\}$ sind in cm⁻¹ gegeben und beziehen sich auf den im Text definierten Heisenberg-Hamiltonoperator. Siehe Abbildung 9-1 und Abbildung 9-5 für die Nummerierung der Mn-Zentren.

	$J_{1,6}$	$J_{1,11}$	$J_{1,9}$	$J_{6,9}$	$J_{7,9}$	$J_{1,2}$	$J_{1,3}$
Chaboussant ²⁵³	46.7	43.0	43.0	3.9	3.9	5.4	5.4
Mazurenko ²⁵⁷	74.2	27.4	16.1	-6.0	-7.3	-25.0	-8.1
Park ⁹⁸	79.9	58.4	58.4	11.8	11.8	-2.8	-2.8
diese Arbeit	64.7	30.2	32.0	5.3	5.7	-5.3	5.0

Tatsächlich ergeben unsere Rechnungen eine ferromagnetische NN-Kopplung $(J_{1,2} = -5.3 \text{ cm}^{-1})$ und antiferromagnetische NNN-Kopplung $(J_{1,3} = 5.0 \text{ cm}^{-1})$. Dagegen finden wir, dass die D_{2d} -Symmetrie^[73] nur leicht gebrochen wird. Der Symmetriebruch manifestiert sich in etwas unterschiedlichen Werten von $J_{1,9}$ und $J_{1,11}$ bzw. $J_{6,9}$ und $J_{7,9}$. Neben den S_4 -Permutationen, sind also auch Vertauschungen

^[72] Dabei ist zu beachten, dass in den zitierten Arbeiten andere Energieeinheiten verwendet wurden (K, meV). Die in cm⁻¹ umgerechneten Werte in Tabelle 9-1 sind also gerundet.

^[73] Wir könnten auch von den Symmetriegruppen C_{4v} oder D_4 sprechen, denn diese sind zu D_{2d} isomorph.

entsprechend zweier vertikaler C'_2 -Achsen bzw. Spiegelungen an zwei Diederebenen des Kopplungsgraphen näherungsweise Symmetrien. Durch die höhere Symmetrie ergeben sich interessante Konsequenzen. Wie in Abschnitt 9.3.6 ausführlich erläutert, erzwingt die D_{2d} -Gruppe spezifische Auswahlregeln für das *S*-Mixing. Die Beachtung dieser Auswahlregeln führt zu einem detaillierten Verständnis der Entstehung von transversaler Anisotropie im GSH-Modell.

Die Spin-Quantenzahlen und S_4 -Symmetriespezies der 19 niedrigsten $S \ge 8$ Multipletts sind in Tabelle 9-2 gegeben.^[74] Die entsprechenden Daten sind auch für die jeweils zugehörigen Multipletts in einem D_{2d} -Modell aufgelistet. Die Symmetrieoperationen sind in Abbildung 9-5 definiert und die Charaktere der irreduziblen Darstellungen von D_{2d} in Tabelle 9-3 aufgeführt.

Tabelle 9-2: Spin-Quantenzahlen S, Energien, Entartungsgrade und S₄-Symmetrielabels der 19 ersten Multipletts mit $S \ge 8$, für den mit unseren B3LYP-Austauschkopplungen aus Tabelle 9-1 parametrisierten Heisenberg-Hamiltonoperator. Der entsprechende Datensatz für einen D_{2d} symmetrisierten Hamiltonoperator ($J_{1,9}$ und $J_{1,11}$ wurden durch ihren Mittelwert $\frac{J_{1,9}+J_{1,11}}{2}$ ersetzt, etc.) ist so angeordnet, dass die S_4 -Multipletts aus den entsprechenden D_{2d} -Multipletts adiabatisch hervorgehen.

S	Energie /cm ⁻¹	Energie /cm ⁻¹		$\Gamma(S_4)$	$\Gamma(D_{2d})$
	(S_4)	(D_{2d})	Entartung		
10	0	0	1	А	A_1
9	20.95	21.05	2	Е	Е
9	37.43	37.62	1	В	B_1
8	41.01	41.24	1	В	B ₂
8	42.63	42.80	1	В	B_1

^[74] Durch exakte Diagonalisierung im M = 0 Unterraum haben wir explizit überprüft, dass S = 10 der Grundzustand ist.

8	44.67	44.90	1	А	A_1
9	53.34	53.34	1	А	A ₁
9	57.37	57.30	2	Е	Е
8	60.89	61.20	2	Е	Е
9	65.41	65.27	1	В	B ₂
8	76.67	77.00	1	А	A_1
8	76.71	76.84	2	Е	Е
8	77.56	77.56	1	А	A ₂
8	77.94	78.18	1	В	B ₁
8	79.14	78.98	1	В	B ₂

Tabelle 9-3: D_{2d} -Charaktertafel. Die durch Vertauschungen von Spinzentren dargestellten Symmetrieoperationen sind in Abbildung 9-5 definiert.

D_{2d}	Ε	$2S_4$	C_2	$2C'_{2}$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A ₂	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
Е	2	0	-2	0	0

Abbildung 9-6 veranschaulicht die näherungsweise D_{2d} -Symmetrie. Durch Farbe und Größe einer die beiden Spinzentren *i* und *j* verbindenden Ellipse werden dort Vorzeichen und Betrag des reduzierten Matrixelements des ITOs $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(ij) = [\hat{\mathbf{T}}^{(1)}(s_i) \otimes \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(s_j)]^{(2)}$ zwischen dem $|S = 10, A(A_1)\rangle$ Grundzustand einerseits und andererseits Multipletts mit Symmetrie A(A₁), A(A₂), B(B₁), bzw. B(B₂) dargestellt.



Abbildung 9-6: Darstellung der exakten S_4 - und ungefähren D_{2d} -SPS (adaptiert aus Lit. 16). Die RMEs von $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(ij)$ zwischen dem $|S=10, \mathbf{A}(\mathbf{A}_1)\rangle$ Grundzustand und dem jeweils ersten Multiplett der gegebenen SPS- und Spin-Symmetrie (vgl. Tabelle 9-2) werden durch blaue (positives Vorzeichen des RMEs) und rote (negatives Vorzeichen) der die Spinzentren *i* und *j* verbindenden Ellipsen dargestellt. Die Längsachsen der Ellipsen sind dabei proportional zum Betrag des jeweiligen RMEs gewählt (nicht maßstabsgerecht für die vier verschiedenen Panels). Unter den Operationen der S_4 -Punktgruppe bzw. der D_{2d} -Punktgruppe (vgl. Abbildung 9-5 und Tabelle 9-3) spannen die Graphen exakt bzw. näherungsweise eindimensionale irreduzible Darstellungen der gegebenen Symmetriespezies auf. Die RMEs der Operatoren $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(ij)$ werden später noch gebraucht, um spin-dipolare Wechselwirkungen bei der Spinprojektion (Konstruktion des GSH, s.u.) zu berücksichtigen. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Unsere betragsmäßig größten Kopplungen, $J_{1,6}$, $J_{1,9}$, and $J_{1,11}$ werden jeweils eingerahmt durch die Werte aus Lit. 98, 253 und 257. Im Gegensatz zur Arbeit von Chaboussant et al.,²⁵³ wo sich $J_{1,6} \approx J_{1,9}$ ergab, finden wir hier $J_{1,6} \approx 2J_{1,9}$. Es erscheint unwahrscheinlich, dass die verhältnismäßig kleinen Unterschiede in den Molekülstrukturen hauptverantwortlich sind für die großen Abweichungen zu den {J} aus LDA+U-Rechnungen.²⁵⁷ Eine Ursache wäre eher in der grundsätzlich anderen DFT-Methodik zu suchen. Wie wir nachfolgend zeigen, sind unsere {J} (im Gegensatz zu jenen aus Lit. 257) nicht nur mit Suzeptibilitätsdaten kompatibel, sondern liefern im Verbund mit lokaler ZFS auch erstmals eine sehr gute theoretische Beschreibung von INS-Spektren.

9.3.2 ZFS-Tensoren aus DFT-Rechnungen

Die zwölf Mn-Zentren können in drei Sätze von je vier symmetrieäquivalenten Zentren unterteilt werden: Mn1–Mn4 (Satz I), Mn5–Mn8 (Satz II) und Mn9–Mn12 (Satz III). Wir berechnen (unskaliert): $d = -0.16 \text{ cm}^{-1}$, |e/d| = 0.14 für Ionen aus Satz I, $d = -1.69 \text{ cm}^{-1}$, |e/d| = 0.045 für Satz II und $d = -1.45 \text{ cm}^{-1}$, |e/d| = 0.027 für Satz III. Die lokale Anisotropie ist also für alle Zentren vom Ising-Typ. Die ausgezeichnete ("leichte") Achse stimmt für die Mn³⁺-Zentren dabei erwartungsgemäß mit ihrer jeweiligen Jahn-Teller-Achse der tetragonal gestreckten Koordination überein. Für die Mn⁴⁺-Zentren stehen die leichten Achsen näherungsweise senkrecht auf der S₄-Achse des Moleküls.

Die unskalierten ZFS-Tensoren sind in Tabelle 9-4 gegeben. Mit dem erwarteten Skalierungsfaktor von ~2 sind unsere ZFS-Tensoren kompatibel mit der Abschätzung von Barra et al.³⁴ (für die Mn³⁺-Zentren aus Satz III berechneten diese Autoren im Angular-Overlap-Model $d = -3.17 \text{ cm}^{-1}$, |e/d| = 0.007). Die LDA+U-Methode lieferte dagegen $d \approx -0.90 \text{ cm}^{-1}$ für die Mn³⁺-Ionen.²⁵⁷ Dass dies ein atypisch kleiner Wert ist, ist bereits angemerkt worden.²⁵⁸

Im Folgenden stellen wir die gegenwärtige MSH-Parametrisierung (isotroper Austausch + ZFS) beim Vergleich mit verschiedenen experimentellen Daten auf den Prüfstand. Auf unserem Weg von der hauptsächlich vom isotropen Austausch bestimmten magnetischen Suszeptibilität, über die INS-Spektren hin zu HF-EPR-Ergebnissen, gewinnt die magnetische Anisotropie an Bedeutung.

	0.048, -0.027, -0.029		0.488, 0.069, -0.126
Mn1	-0.027, -0.091, -0.031	Mn7	0.069, 0.558, 0.341
	-0.029, -0.031, 0.043		-0.126, 0.341, -1.046
	-0.091, 0.027, -0.031		0.488, 0.069, 0.126
Mn2	0.027, 0.048, 0.029	Mn8	0.069, 0.558, -0.341
	-0.031, 0.029, 0.043		0.126, -0.341, -1.046
	0.048, -0.027, 0.029		0.168, 0.260, -0.504
Mn3	-0.027, -0.091, 0.031	Mn9	0.260, 0.305, 0.458
	0.029, 0.031, 0.043		-0.504, 0.458, -0.473
	-0.091, 0.027, 0.031		0.305, -0.260, 0.458
Mn4	0.027, 0.048, -0.029	Mn10	-0.260, 0.168, 0.504
	0.031, -0.029, 0.043		0.458, 0.504, -0.473
	0.558, -0.069, 0.341		0.305, -0.260, -0.458
Mn5	-0.069, 0.488, 0.126	Mn11	-0.260, 0.168, -0.504
	0.341, 0.126, -1.046		-0.458, -0.504, -0.473
Mn6	0.558, -0.069, -0.341		0.168, 0.260, 0.504
	-0.069, 0.488, -0.126	Mn12	0.260, 0.305, -0.458
	-0.341, -0.126, -1.046		0.504, -0.458, -0.473

Tabelle 9-4: Unskalierte ZFS-Tensoren (in cm⁻¹, BP/EPRB) im molekularen Achsensystem für alle Mn-Zentren in Mn₁₂ (s. Abbildung 9-1 für die Nummerierung der Zentren).

9.3.3 Magnetische Suszeptibilität

In Abbildung 9-7 ist die berechnete magnetische Suszeptibilität^[75] als Funktion der Temperatur gezeigt (tatsächlich tragen wir μ_{eff} über *T* auf, wobei $\mu_{eff} \propto \sqrt{\chi T}$). Dabei testen wir die {*J*} von Chaboussant et al.,²⁵³ Park et al.,⁹⁸ Mazurenko et al.,²⁵⁷ und vor allem unseren neuen Satz Austauschkopplungen (Tabelle 9-1).



Abbildung 9-7 Magnetisches Moment einer Pulverprobe im statischen Feld (B = 0.1 T) als Funktion der Temperatur. Experimentelle Datenpunkte für Mn₁₂Ac von Murray (extrahiert aus Lit. 258) und von Chaboussant et al.²⁵³ sowie für Mn₁₂^{*t*}BuAc von Lampropoulos et al.²⁶² werden mit den FTLM-Ergebnissen für das reine Heisenberg-Modell verglichen; für die Evaluation aller Sätze von Kopplungskonstanten aus Tabelle 9-1 wurden isotrope lokale *g*-Tensoren mit g = 2 angenommen. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Für T < 80 K unterschätzt unsere gegenwärtige Parametrisierung ("this work" in Abbildung 9-7) die magnetische Suszeptibilität etwas. Über den gesamten Temperaturbereich gesehen wird aber gute Übereinstimmung mit den verschiedenen experimentellen Datensätzen erzielt. Dass unsere Parametrisierung eine ähnlich gute

^[75] Es wird mit Pulverdaten verglichen, aber im isotropen Heisenberg-Modell besteht natürlich kein Unterschied zwischen einer Pulverprobe und einem Einkristall.

Beschreibung wie diejenige von Chaboussant et al.²⁵³ abgibt, ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, dass die letzteren Autoren $\{J\}$ aus einer Anpassung experimenteller Suszeptibilitätsdaten bestimmt hatten.

Die kürzlich vorgeschlagene LDA+U-Parametrisierung²⁵⁷ überschätzt die Suszeptibilität sehr deutlich. Auch mit den $\{J\}$ von Park et al.⁹⁸ wird μ_{eff} für T < 160 K recht deutlich überschätzt, im höheren Temperaturbereich dann aber unterschätzt.

Hanebaum und Schnack hatten bereits festgestellt, dass mehrere für Mn_{12} vorgeschlagene Sätze {*J*}, derjenige aus Lit. 253 eingeschlossen, das Maximum in μ_{eff} bei zu niedriger Temperatur vorhersagen, dass die Inklusion anisotroper Wechselwirkungen dieses Defizit aber tendenziell behebt.



Abbildung 9-8: Magnetisches Moment einer Pulverprobe im statischen Feld (B = 0.1 T) als Funktion der Temperatur. Die experimentellen Datenpunkten für Mn₁₂Ac von Murray (extrahiert aus Lit. 258) und von Chaboussant et al.²⁵³ sowie für Mn₁₂'BuAc von Lampropoulos et al.²⁶² und die Kurve für das reine Heisenberg-Modell (mit unseren {*J*} aus Tabelle 9-1 berechnet) wurden bereits in Abbildung 9-7 dargestellt. Hier ist zusätzlich die theoretische Kurve für das Modell Heisenberg + ZFS (s. Text) geplottet. Adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Tatsächlich verschiebt sich das Maximum in unserer theoretischen Kurve zu höherer Temperatur (~10 K), wenn wir zum isotropen Austausch noch lokale ZFS im MSH hinzunehmen. Für T < 25 K ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Datenpunkten nun ausgezeichnet (Abbildung 9-8). Für höhere Temperaturen (T > 25 K) können anisotrope Terme gegenüber dem Heisenberg-Austausch in guter Näherung vernachlässigt werden.

Unser MSH unterschätzt also μ_{eff} im Intervall 25 K < T < 80 K leicht, ist insgesamt aber zur Beschreibung der magnetischen Pulversuszeptibilität von Mn₁₂ gut geeignet. Weil die Suszeptiblität hauptsächlich vom isotropen Austausch bestimmt wird, stellt dieses Ergebnis einen Hinweis auf die Gültigkeit unserer {*J*} dar. Diese Behauptung soll in der nun folgenden Analyse der INS-Daten untermauert werden.

9.3.4 INS-Spektren

In den Suszeptibilitätsdaten sind Informationen über angeregte Multipletts nur implizit enthalten. Viel bessere Auskunft gibt hier die inelastische Neutronenstreuung.^{253,256} Die Interpretation der beobachteten Übergänge zu angeregten Multipletts (z.B. die Bestimmung der Spin-Quantenzahlen der angeregten Levels) hatte bisher eher vorläufigen Charakter.²⁵³

Hier wollen wir überprüfen, ob der anisotrope MSH mit INS-Daten kompatibel ist. Dabei ergibt sich eine verfeinerte Interpretation der experimentellen Spektren.

Im interessierenden Energiebereich ist *S*-Mixing hinreichend schwach, dass die Auswahlregel $\Delta S = 0, \pm 1$ (mehr oder weniger) intakt bleibt. Die nach $\Delta S = 0, \pm 1$ vom S = 10 Grundzustand erreichbaren Austauschmultipletts haben wir zur Orientierung in Tabelle 9-5 gesammelt.

Zum Vergleich mit INS-Daten haben wir die Intensitäten explizit berechnet, durch vollständige Diagonalisierung des MSH im Unterraum der ersten 59 Multipletts mit $S \ge 8$. Die ZFS-Tensoren aus den DFT-Rechnungen wurden mit einem Faktor 2.25 skaliert, denn dies liefert in Spinprojektion dritter Ordnung D = -0.459 cm⁻¹ (s. Abschnitt 9.3.5). Zum Vergleich mit INS-Daten ist nur lokale ZFS relevant; Spin-Dipol-Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle und werden im Folgenden vernachlässigt.

Antisymmetrischer Austausch bewirkt in erster Ordnung nur die Nullfeldaufspaltung von Multipletts mit E-Symmetrie. Auf diesen Punkt kommen wir zum Schluss kurz zurück.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

Tabelle 9-5: Spin-Quantenzahlen S, Energien, Entartungsgrade und S_4 -Symmetrielabels der ersten Multipletts mit S = 9, S = 10, oder S = 11, berechnet aus den Kopplungskonstanten $\{J\}$ (aus den gegenwärtigen B3LYP-Rechnungen, s. Tabelle 9-1). Die Daten für die ersten sechs Levels finden sich auch in Tabelle 9-2.

S	Energie / cm ⁻¹	Entartung	$\Gamma(S_4)$
10	0	1	А
9	20.95	2	Е
9	37.43	1	В
9	53.34	1	А
9	57.37	2	Е
9	65.41	1	В
11	200.31	1	А
10	207.42	2	Е
10	212.45	1	В
9	214.05	1	В
9	214.26	1	А
9	215.71	2	Е
9	215.80	1	В
10	217.30	1	А
9	224.4	2	Е
11	226.6	2	E

Der differentielle Streuquerschnitt für einen Übergang $|n\rangle \rightarrow |m\rangle$ zwischen zwei MSH-Eigenzuständen ist gegeben durch Gl. (9.10) und (9.11):^{283,284}

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \frac{k'}{k} e^{-2W(Q,T)} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta E_n}}{q(T)} I_{nm}(\mathbf{Q}) \delta\left(\omega - \frac{E_m - E_n}{\hbar}\right)$$
(9.10),

$$I_{nm}(\mathbf{Q}) = \sum_{ij} F_i^*(Q) F_j(Q) e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \sum_{\alpha,\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) \langle n | \hat{s}_{i,\alpha} | m \rangle \langle m | \hat{s}_{j,\beta} | n \rangle$$
(9.11)

Es ist $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ der Streuvektor, $e^{-2W(Q,T)}$ der Debye-Waller-Faktor, $F_i(Q)$ der magnetische Formfaktor von Spinzentrum *i*, $\alpha, \beta = x, y, z$ und \mathbf{R}_i ist der Ortsvektor von Zentrum *i*. Die übrigen Konstanten (der klassische Elektronenradius γ , Ladung *e* und Masse m_e des Elektrons und die Lichtgeschwindigkeit *c*) spielen hier keine Rolle, da wir uns nur für relative Intensitäten interessieren. Für Pulverproben muss im **Q**-Raum sphärisch gemittelt werden:

$$\bar{I}_{nm}(Q) \equiv \int \frac{I_{nm}(\mathbf{Q})}{4\pi} d\Omega_{\mathbf{Q}}$$
(9.12)

Wir haben einen von Waldmann hergeleiteten analytischen Ausdruck für $\overline{I}_{nm}(Q)$ verwendet (Gl. 7 in Lit. 284).

Die berechneten INS-Spektren sind in Abbildung 9-9 und Abbildung 9-12 gezeigt. Dort ist die relative Intensität als Funktion des Energietransfers $\hbar\omega$ und Impulsübertrags Q aufgetragen, wobei Deltafunktionen in Gl. (9.10) durch Gaußfunktionen mit gleicher (endlicher) Halbwertsbreite ersetzt wurden.

In Abbildung 9-9 folgt die Bezeichnung der Übergänge Lit. 253. Die Energien der "magnetischen" Übergänge und die Eigenschaften der angeregten Zustände werden in

Tabelle 9-6 der Interpretation der experimentellen Daten²⁵³ gegenübergestellt. Für den Übergang $|10,\pm10\rangle \rightarrow |10,\pm9\rangle$ (GS in Abbildung 9-9) werden 10.2 cm⁻¹ benötigt. Die gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von ~10.0 cm⁻¹ ist dem Umstand geschuldet, dass wir lokale ZFS so skaliert haben, dass der experimentelle Wert *D* für die führende axiale ZFS des *S* = 10 Multipletts erreicht wird. Weil unser Modell aber keinen weiteren freien Parameter enthält, wird es durch die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Anregungsenergien tatsächlich in seiner Gültigkeit bestätigt.

Der erste Übergang zu einem angeregten Multiplett $|10,\pm10\rangle \rightarrow |9,\pm9\rangle$ wird energetisch etwas unterschätzt, was schon in der Parametrisierung von Chaboussant et al.²⁵³ ein gewisses Defizit dargestellt hatte.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 9-9: INS-Spektrum (beliebige Einheiten, s. Farbskala) für eine Mn_{12} -Pulverprobe. Die größte Intensität (GS, Q = 0) wurde auf 1 normiert. Zur Berechnung wurde der im Text spezifizierte Heisenberg + ZFS Hamiltonoperator verwendet. Alle Übergänge finden vom $|10,\pm10\rangle$ Grundzustandslevel statt. GS bezeichnet den $|10,\pm10\rangle \rightarrow |10,\pm9\rangle$ Übergang im S = 10 Multiplett. Die Bezeichnung der Anregungen zu Zuständen höherliegender Multipletts folgt Tabelle 9–6. Für GS, Ia, und Ib, wird die Abhängigkeit von Qin Abbildung 9-10 und Abbildung 9-11 detaillierter dargestellt. Zum Vergleich mit dem Experiment müsste noch der k'/k Faktor einbezogen werden (vgl. Gl. (9.10)). Dieser wurde hier jedoch weggelassen, denn er hängt von der Energie (der Wellenlänge) der einfallenden (monochromatischen) Neutronen ab. Magnetische Formfaktoren und der Debye-Waller-Faktor wurden dagegen mitberücksichtigt. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Die Peaks Ia, Ib und IIa stammen eindeutig von Anregungen vom Grundzustandsdublett $|10,\pm10\rangle$ zum jeweiligen $|9,\pm9\rangle$ Level der ersten angeregten Multipletts $|S=9,E\rangle$, $|S=9,B\rangle$ bzw. $|S=9,A\rangle$. Aufgrund des starken S-Mixing durch lokale ZFS, handelt es sich dagegen bei den Zuständen, die für die übrigen Peaks in der Gruppe II verantwortlich sind, nicht um $|9,\pm9\rangle$ Zustände individueller S=9 Multipletts. Das Strong-Exchange Limit, d.h. Diagonalisierung von ZFS-Termen in den magnetischen Unterzuständen einzelner Austauschlevels, ist zur Beschreibung dieser Übergänge qualitativ ungeeignet. Tatsächlich sind nach unseren Berechnungen in Peak IIb vier

nahe benachbarte Übergänge zusammengefasst. Die Summe der Gewichte der Zustände des ersten $|S = 8, A\rangle$ Multipletts (vgl. Tabelle 9-2) erreicht in den entsprechenden Zuständen der Gruppe IIb jeweils 30–60%, sodass von einem teilweisen Zusammenbruch der üblichen Spin-Auswahlregeln gesprochen werden kann. Peaks IIc und IId haben hauptsächlich S = 9 Charakter, aber in beiden Fällen tragen mindestens zwei verschiedene S = 9 Multipletts zu etwa gleichen Teilen zu den angeregten Zuständen bei.

Tabelle 9-6: Energien (relativ zum $|10,\pm10\rangle$ Grundzustands-Dublett) und Symmetrie-Charakteristika angeregter Zustände aus der Interpretation der experimentellen INS-Daten ("EXP", vgl. Table II in Lit. 253) und aus unseren theoretischen Berechnungen ("CALC").

EXP			CALC		
Peak	Energie / meV	Eigenschaften	Energie / meV	Eigenschaften ^a	
Ia	5.3±0.1	$ 9,\pm9\rangle$	3.9	$ 9,\pm9\rangle,\Gamma=E$	
Ib	6.2±0.1	$ 9,\pm9 angle$	5.9	$ 9,\pm9\rangle,\Gamma=B$	
IIa	8.0±0.1	$ 9,\pm9\rangle$	7.5	<i>S</i> = 9	
IIb	8.7±0.1	$ 9,\pm9 angle$	7.9-8.1	S = 9, S = 8	
IIc	9.7±0.1	$ 9,\pm9 angle$	8.7	<i>S</i> = 9	
IId	10.5±0.1	unklar	9.2 ^b	$S = 9^{b}$	
III	27±1	<i>S</i> = 9, 10 or 11	25.0	$ 11,\pm11\rangle, \Gamma = A$	
IV	31±1	möglicherweise magnetisch	28.5	$ 11,\pm11\rangle$, $\Gamma = E$	

^a Γ bezeichnet eine irreduzible (bzw. "separably-degenerate") Darstellung von S_4 .^bIm Einklang mit dem Experiment, sagt der MSH voraus, dass es zwischen Peaks IId und III keinen beobachtbaren Übergang gibt.

Die theoretischen INS-Spektren in Abbildung 9-9 zeigen vier Peaks im experimentellen Energiebereich der Gruppe II. Ihre Zuweisung (der Energie nach) zu IIa, IIb, IIc und IId passt gut zu den experimentellen Anregungsenergien. Damit können wir ableiten, dass Peak IId von einer magnetischen Anregung stammt. In dieser Hinsicht konnte das Experiment keine eindeutige Auskunft geben. Unsere Vorhersage von insgesamt sechs Peaks in den Gruppen I und II stellt ein klares Beispiel für *S*-Mixing dar, denn im Strong-Exchange-Limit wären aufgrund der INS-Auswahlregeln, $\Delta S = 0, \pm 1$, $\Delta M = 0, \pm 1$, lediglich fünf Anregungen erlaubt.^[76]

Anwendung von Gl. 4 aus Lit. 253 (eine einfache Näherung für die ZFS) sagt Peak IIa bei ~9.2 meV voraus, Peak IIb bei ~11.7 meV und Peak IIc bei ~15.0 meV; Peak IId kann gar nicht erklärt werden. Diese ziemlich deutliche Überschätzung der Energien deutet auf ein Defizit in den Kopplungskonstanten hin. Ungeachtet einer leichten Unterschätzung der Anregungsenergien liefert unser Satz $\{J\}$ (bei gleichzeitiger Berücksichtigung der lokalen ZFS) deutlich bessere Ergebnisse.

Für den Übergang $|10,\pm10\rangle \rightarrow |10,\pm9\rangle$ ist die Abhängigkeit vom Impulstransfer Qexperimentell ziemlich gut aufgelöst.²⁵⁶ Die Abhängigkeit von Q ist allgemein ein Kennzeichen der Tatsache, dass es sich um ein gekoppeltes Spinsystem handelt, die Beschreibung durch einen einzelnen effektiven Spin also nur eingeschränkt geeignet ist.^{74,256} Für den Übergang GS war gezeigt worden,²⁶⁷ dass die Many-Spin-Effekte in guter Näherung in erster Ordnung Störungstheorie erfasst werden können, sodass nur die Projektionskoeffizienten für die zwölf Zentren s_i benötigt werden:

$$\Gamma_{1}(s_{i}) = \frac{\left\langle \tau S \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_{i}) \| \tau S \right\rangle}{\left\langle S \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{S}) \| S \right\rangle}$$
(9.13)

Wir erhalten $\Gamma_1 = -0.120$ für die Ionen in Satz I, $\Gamma_1 = 0.179$ für Satz II, und $\Gamma_1 = 0.191$ für Satz III. Diese Werte liegen nahe bei den { Γ_1 }, die sich für sehr verschiedene {J} bzw. formale Kopplungsschemata ergeben und somit sämtlich die *Q*-Abhängigkeit für GS gut beschreiben.²⁶⁷ Es überrascht daher nicht, dass unsere Vorhersage sehr gut mit den experimentellen Datenpunkten übereinstimmt (Abbildung 9-10). Dies stellt

^[76] Unsere explizite Berechnung der INS-Spektren im Strong-Exchange-Limit zeigt tatsächlich nur fünf Peaks.

offensichtlich keinen allzu strengen Test für die Austauschkopplungen dar, ist aber immerhin geeignet, das "Florentinische" Kopplungsschema²⁶⁶ auszuschließen.²⁶⁷



Abbildung 9-10: INS-Intensität (selbe Werte wie in Abbildung 9-9, in beliebigen Einheiten) als Funktion des Impulsübertrags Q für den Übergang $|10,\pm10\rangle \rightarrow |10,\pm9\rangle$ (GS). Experimentelle Datenpunkte wurden (ohne Fehlerbalken) extrahiert aus Figure 5 von Hennion et al.²⁵⁶ Die experimentellen Intensitäten wurden so skaliert, dass sie für das lokale Maximum bei $Q \approx 1$ Å⁻¹ gut mit der theoretischen Kurve übereinstimmen. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Für Ia und Ib ist die Abhängigkeit von Q weniger gut aufgelöst. Unsere Berechnungen sind mit den (deutlich fehlerbehafteten) experimentellen Datenpunkten²⁵³ leidlich vereinbar (Abbildung 9-11).

Zwischen IId und dem nächsten magnetischen Übergäng III besteht eine große Lücke von ~27 meV. Anhand der experimentellen Daten war eine eindeutige Interpretation von Peak III nicht möglich. Für Peak IV (bei ~31 meV) konnte nicht geklärt werden, ob überhaupt ein magnetischer Übergang zugrunde liegt.²⁵³ Hier schaffen unsere Rechnungen nun Klarheit. Die theoretischen INS-Spektren im betreffenden Energiebereich sind in Abbildung 9-12 dargestellt.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster



Abbildung 9-11: INS-Intensität als Funktion des Impulsübertrags Q für Peaks Ia und Ib (vgl. Tabelle 9-6). Die experimentellen Datenpunkt für zwei verschiedene Wellenlängen der einfallenden Neutronen, λ_i = 2.2 Å (linkes Panel) und $\lambda_i = 3.1$ Å (rechtes Panel), wurden (ohne Fehlerbalken) extrahiert aus Figure 5 von Chaboussant et al.²⁵³ Die Intensitäten der experimentellen Punkte für Ia und Ib wurden alle mit demselben Faktor skaliert, sodass für gegebene Wellenlänge λ_i das Maximum in der Ia-Kurve bei $Q \approx$ 1.3 Å⁻¹ in etwa den Wert des entsprechenden experimentellen Punkts hat. Der Faktor k'/k (vgl. Gl. (9.10)) wurde berücksichtigt. Für die Ia-Kurve, die wir für $\lambda_i = 2.2$ Å und $\lambda_i = 3.1$ Å identisch gewählt haben, haben wir ferner die Intensitäten der energetisch nahe benachbarten Übergängen zu zwei $|9,\pm9\rangle$ Dubletts addiert. Diese beiden Dubletts stammen aus der Aufspaltung des $|S = 9, E\rangle$ Austauschniveaus; für diese Aufspaltung sind lokale ZFS-Terme verantwortlich. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Aus den berechneten Intensitäten (Abbildung 9-12) stellen wir eindeutig fest, dass Peak III von einem Übergang zum ersten $|S=11, A\rangle$ Multiplett stammt (mit einer Heisenberg-Energie von ~200 cm⁻¹, s. Tabelle 9-5). Wie wir später sehen werden, ist dieses Multiplett Teil eines "Rotational Band", welches auch den S = 10 Grundzustand umfasst. Nur der Übergang $|10,\pm10\rangle \rightarrow |11,\pm11\rangle$ ist intensiv, die Gewichte der Unterzustände des $|S=11, A\rangle$ Multipletts addieren sich für das $|11,\pm11\rangle$ Level zu ~92%. Aus der Auswahlregel $\Delta M = 0,\pm1$ könnten im Prinzip drei Anregungszweige zu Levels $|11,\pm11\rangle$, $|11,\pm10\rangle$, bzw. $|11,\pm9\rangle$ erwartet werden.²⁵³ Anhand Gl. (9.11) kann aber mithilfe des Wigner-Eckart-Theorems und den Eigenschaften der Clebsch-Gordan-Koeffizienten leicht gezeigt werden, dass im Grenzfall starken isotropen Austauschs die Intensitäten der $\Delta S = 1$ Übergänge ($S \rightarrow S + \Delta S$, $M \rightarrow M + \Delta M$) für $\Delta M = +1$, $\Delta M = 0$ bzw. $\Delta M = -1$ im Verhältnis (2S+1)(S+1):(2S+1):1 stehen. Für großes Sist dann nur der Zweig $\Delta M = +1$ beobachtbar. Wir finden ein Level $|11,\pm10\rangle$ bei 26.1 meV, 1.1 meV oberhalb von $|11,\pm11\rangle$. Die berechneten Intensitäten für die Übergänge $|10,\pm10\rangle \rightarrow |11,\pm11\rangle$ und $|10,\pm10\rangle \rightarrow |11,\pm10\rangle$ stehen im Verhältnis 11.8 : 1, nahe beim Verhältnis im Strong-Exchange-Limit (exakt 11:1).



Abbildung 9-12: Theoretisches INS-Spektrum für eine Pulverprobe im Energiebereich der Peaks III und IV (s. Tabelle 9 – 6 für die Bezeichnung der Peaks). Im Vergleich zu Abbildung 9-9 wurde die (ansonsten beliebige) Einheit der Intensität mit einem Faktor 2.27 multipliziert, um die größte Intensität auf 1 zu normieren. Für die Berechnung wurde unser MSH verwendet (isotroper Austausch + lokale ZFS). Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Bei Peak IV (experimentell bei ~31 meV) handelt es sich tatsächlich um eine magnetische Anregung, und zwar zum zweiten S = 11 Multiplett (letzter Eintrag in Tabelle 9-5). Die Bezeichnung $|11,\pm11\rangle$ (Tabelle 9–6)

Tabelle 9-6 trifft hier aufgrund des ziemlich ausgeprägten *S*-Mixing nur näherungsweise zu. Obwohl nach der $\Delta S = 0, \pm 1$ INS-Auswahlregel eine Reihe von Übergängen zwischen den Peaks III und IV erlaubt wären, haben diese viel geringere Intensitäten (s. Abbildung 9-12). Damit gelingt es unserer Parametrisierung nicht nur, in guter Näherung die Lücke von ~17 meV zwischen IId und III zu erklären, sondern auch die Lücke von ~4 meV zwischen III und IV zu reproduzieren.

Es soll nur am Rande vermerkt werden, dass bei perfekter D_{2d} -Symmetrie des Heisenberg-Hamiltonoperators im Strong-Exchange-Limit Übergänge A₁ \leftrightarrow A₂ und B₁ \leftrightarrow B₂ verboten sind. Solche Übergänge zwischen Zuständen, die zu Multipletts gehören, die sich zwar unter den S_4 -Permutationen gleich, unter den übrigen vier Operationen der D_{2d} -Gruppe aber gegensätzlich transformieren, können erst durch *S*-Mixing Intensität erhalten. In unserer gruppentheoretischen Analyse der Entstehung von transversaler Anisotropie im GSH-Modell werden wir eine kurze Begründung dieser durch räumliche Symmetrie bedingten INS-Auswahlregeln liefern. Tatsächlich machen sich diese Auswahlregeln für Mn₁₂ praktisch nicht bemerkbar, denn der S = 10Grundzustand korreliert, wie erwähnt (s. Tabelle 9-2 und Abbildung 9-6), in D_{2d} mit A₁. Im interessierenden Energiebereich korreliert jedoch keines der angeregten, nach $\Delta S = 0, \pm 1$ erreichbaren Multipletts (Tabelle 9-5) mit A₂.

Zum Schluss wollen wir, wie angekündigt, kurz einen Blick auf den Effekt der antisymmetrischen Austauschwechselwirkung werfen. In erster Ordnung (d.h. im Strong-Exchange-Limit) bewirkt antisymmetrischer die Austausch nur Nullfeldaufspaltung von entarteten Multipletts. Das S = 10Multiplett des Grundzustands ist daher nicht betroffen, wohl aber das erste $|S = 9, E\rangle$ Level.²⁵⁷ Mit den in Lit. 257 gegebenen DM-Tensoren finden wir, dass die beiden $M = \pm 9$ Dubletts von $|S=9,E\rangle$ um ca. 2 cm⁻¹ separiert werden (ohne Verschiebung ihres Schwerpunkts). Diese Aufspaltung scheint jenseits der Auflösung der verfügbaren INS-Daten²⁵³ zu liegen. Es ist vorstellbar, dass zukünftige INS-Experimente mit höherer Auflösung durch Beobachtung einer "Verdopplung" von Peak Ia zu einer Abschätzung der Stärke des antisymmetrischen Austauschs in Mn₁₂ beitragen könnten.

9.3.5 Konstruktion des GSH

Die Spinprojektion wurde in dritter Ordnung Störungstheorie (PT3) durchgeführt. Dazu wurden die 59 niedrigsten Austauschmultipletts mit $8 \le S \le 12$ berücksichtig.^[77] Neben der lokalen ZFS haben wir auch den Einfluss der Spin-Dipol-Wechselwirkung untersucht. Die jeweils erhaltenen GSH-Parameter sind in Tabelle 9-7 gegeben.

Tabelle 9-7: GSH-Parameter (in cm⁻¹) bezüglich des molekularen Koordinatensystems (gleiches Achsensystem wie in Tabelle 9-4). Die PT3-Ergebnisse für verschiedene Beiträge zum anisotropen MSH werden den Werten aus der Simulation von HF-EPR-Spektren gegenübergestellt. Dazu haben wir den experimentellen GSH durch eine Drehung um die *z*-Achse ins molekulare Achsensystem transformiert.^a

	ZFS	ZFS + dipolar	HF-EPR
D	-0.459	-0.459	-0.459
$B_4^0 \times 10^{-5}$	-2.48	-2.22	-2.34
$B_4^4 \times 10^{-5}$	-0.55	-0.62	-1.98
$B_4^{-4} \times 10^{-5}$	-0.47	-0.60	+0.28
$B_6^0 \times 10^{-8}$	+1.1	+0.9	-1.0
$B_6^4 \times 10^{-8}$	+8.8	+10.4	+9.9
$B_6^{-4} \times 10^{-8}$	+2.8	+3.8	-1.4

^aEine Drehung des rechtshändigen molekularen Achsensystems um die z-Achse, von der positiven z-Achse aus gesehen um 90° im Uhrzeigersinn, muss durchgeführt werden, um ins kristallographische Achsensystem zu drehen, lässt den GSH mit vierzähliger Symmetrie aber invariant. Eine zusätzliche Drehung um 43° (insgesamt wird also um 133° gedreht) führt ins Koordinatensystem des experimentellen GSH ($B_4^4 = +2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $B_6^4 = -10 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^{-4} = B_6^{-4} = 0$).³⁴

^[77] Wie erwähnt, gilt für PT3 *S*-Mixing durch anisotrope MSH-Terme mit $k \le 2$ die Auswahlregel $\Delta S = 0, \pm 1, \pm 2$. Im gewählten Energiebereich findet sich kein S = 12 Level. Die ungerade Anzahl von 59 niedrigsten Multipletts anstelle von 60 Multipletts ist der Tatsache geschuldet, dass entartete Austauschmultipletts (mit E-Symmetrie), die wir als zwei Multipletts zählen, immer zusammen berücksichtigt werden müssen, um einen GSH mit der korrekten Symmetrie zu erhalten.

Die GSH-Parameter in Tabelle 9-7 beziehen sich auf das molekulare Koordinatensystem (die Koordinaten sind als Begleitmaterial zu Lit. 34 verfügbar). Die S_4 -Achse definiert die z-Achse. Daher können D, B_4^0 und B_6^0 aus Experiment und Theorie direkt miteinander verglichen werden, denn diese axialen ZFS-Parameter bleiben unter einer Drehung um die z-Achse unverändert. Um andererseits B_4^4 , B_4^{-4} , B_6^4 und B_6^{-4} mit HF-EPR-Daten zu vergleichen, muss um 43° um die z-Achse gedreht werden (s. Fußnote 'a' zu Tabelle 9-7).

Die lokalen ZFS-Tensoren aus DFT-Rechnungen wurden mit 2.25 skaliert, um in dritter Ordnung D = -0.459 cm⁻¹ zu erhalten. Sowohl HF-EPR-Experimente^{34,262,285} als auch INS-Spektroskopie^{253,286} und Messungen der Relaxation der Magnetisierung²¹³ ergaben sehr ähnliche Werte für *D*. Wie oben dargelegt, konnte *a priori* ein Faktor nahe 2 erwartet werden. Der Faktor ~2.25 ist damit ein Beleg für die Gültigkeit unserer MSH-Parametrisierung und bestätigt nachdrücklich, dass lokale ZFS hauptverantwortlich ist für die dominante axiale Nullfeldaufspaltung des *S* = 10 Grundzustands von Mn₁₂. Verantwortlich für *D* sind beinahe ausschließlich die Mn³⁺-Zentren mit ihrer aufgrund des Jahn-Teller-Effekts tetragonal gestreckten oktaedrischen Koordination. Die viel weniger anisotropen Mn⁴⁺-Zentren tragen nur ~1% bei.

Erfreulicherweise erzielen wir für B_4^0 einen Wert, der praktisch perfekt zu den Ergebnissen verschiedener spektroskopischer Experimente passt,^{8,286–288} HF-EPR-Experimente an Mn₁₂^{*i*}BuAc eingeschlossen.^{34,262,285}

Die paarweise Spin-Dipol-Wechselwirkung hat nur einen sehr kleinen Effekt auf die axiale ZFS;^[78] um $D = -0.459 \text{ cm}^{-1}$ beizubehalten, muss der ZFS-Skalierungsfaktor auf 2.23 angepasst werden. Hauptsächlich über Kreuzterme der Form $\langle \tau S, M | \hat{H}_{dipolar}^{(1)} | \tau'S', M' \rangle \langle \tau'S', M' | \hat{H}_{ZFS}^{(1)} | \tau S, M'' \rangle$ (vgl. Gl. (2.7)) entsteht ein Beitrag zur transversalen Anisotropie von immerhin ~15%.

^[78] Hier lohnt sich ein praktischer Hinweis: Es kann im Hinblick auf den Rechenaufwand vorteilhaft sein, kleine anisotrope Zweizentren-Wechselwirkungen zu vernachlässigen, denn diese erfordern allgemein die Berechnung einer großen Anzahl außerdiagonaler RMEs.

Der antisymmetrische Austausch renormiert D in zweiter Ordnung nur sehr wenig (< 1%, ein Effekt dieser Art war frühzeitig für zweikernige Komplexe vorhergesagt worden⁶⁵). Renormierung von B_4^0 und B_4^4 geschieht erst in dritter Ordnung, und zwar über Kreuzterme mit der lokalen ZFS-Wechselwirkung. Diese Beiträge skalieren mit dem Quadrat der Stärke des antisymmetrischen Austauschs und sind ebenfalls vernachlässigbar klein. Terme mit k = 6 bleiben aufgrund der Spinauswahlregeln in dritter Ordnung unangetastet.

Lokale ZFS der Stufe 4 (s. Gl. (9.2)) sorgt schließlich schon in erster Ordnung für k = 4Terme im GSH. Unter Annahme der aus dem Angular-Overlap-Modell²⁸⁹ abgeleiteten Obergrenzen³⁴ von $b_4^0 = 1.2 \times 10^{-4}$ cm⁻¹ und $b_4^4 = -0.005$ cm⁻¹ für die Mn³⁺-Zentren, haben wir die k = 4 ZFS-Tensoren im molekularen Koordinatensystem korrekt orientiert. Dazu verwendeten wir die berechneten Hauptachsensysteme der k = 2 ZFS-Tensoren. In PT1 ergaben sich so die folgenden Beiträge: $B_4^0 = 6 \times 10^{-8}$ cm⁻¹, $B_4^4 = -0.35 \times 10^{-5}$ cm⁻¹ und $B_4^{-4} = +0.44 \times 10^{-5}$ cm⁻¹. Diese Werte sind deutlich zu klein, um die in HF-EPR-Experimenten beobachtete Winkelabhängigkeit zu erklären. Wenn wir B_4^4 und B_4^{-4} aber zu unseren PT3-Resultaten für B_4^4 bzw. B_4^{-4} addieren (Spalte 'ZFS + dipolar' in Tabelle 9-7), verschiebt sich die Phase der Winkelmodulation der HF-EPR-Resonanzfeldstärken um ~5°. Weil dies die Übereinstimmung mit dem Experiment verbessert (s. z.B. Abbildung 9-13), arbeiten wir ab hier mit den folgenden Parametern (alle Werte in cm⁻¹): D = -0.459, $B_4^0 = -2.22 \times 10^{-5}$, $B_4^4 = -0.97 \times 10^{-5}$, $B_4^4 = -0.16 \times 10^{-5}$, $B_6^0 = +0.90 \times 10^{-8}$, $B_6^4 = +10.4 \times 10^{-8}$, und $B_6^{-4} = +3.8 \times 10^{-8}$.

Um die Qualität unserer Vorhersagen zu beurteilen, könnte ein direkter Vergleich zwischen theoretischen Parametern und den entsprechenden Werten aus der Simulation von HF-EPR-Spektren in die Irre führen. Das liegt zum Teil daran, dass die experimentell bestimmten GSH-ZFS-Parameter empfindlich (und nichtlinear) vom angenommenen *g*-Tensor abhängen. Vor allem bei der transversalen Anisotropie ist Vorsicht geboten, denn sie ist besonders schwer zu bestimmen.⁸ In Kapitel 7 haben wir für den Fe₃Cr-Einzelmolekülmagneten gezeigt, dass unsere Spinprojektionstechnik, ausgehend von einem physikalisch sinnvollen MSH, GSH-Terme der Stufen 4 und 6 liefert, die zwar von den Ergebnissen der Spektrensimulationen deutlich abweichen, dennoch gut mit den experimentellen Daten vereinbar sind.²⁰⁶

Eingedenk dieses Sachverhalts beurteilen wir unsere Vorhersage für die transversale Anisotropie (die auch für QTM-Studien von größter Wichtigkeit ist²¹³), direkt anhand der verfügbaren HF-EPR-Daten.³⁴ Die Resonanzfelder für Übergänge zu magnetischen Unterzuständen des S = 10 Grundzustandsmultipletts hängen in charakteristischer Weise von der Orientierung des Magnetfelds in der transversalen Ebene (der *x*,*y*-Ebene) ab. Die Winkelmodulation für den $|10, -10\rangle \rightarrow |10, -9\rangle$ Übergang (wobei die Feldrichtung die Quantisierungsachse definiert) ist in Abbildung 9-13 dargestellt.



Abbildung 9-13: Stärke des transversalen Magnetfelds (in Tesla, B = 9.6 T im Zentrum des Polardiagramms) für den $|10, -10\rangle \rightarrow |10, -9\rangle$ Übergang, als Funktion des mit der kristallographischen Achse *a* eingeschlossenen Winkels ϕ (die positive *a*-Achse zeigt entlang $\phi = 0^{\circ}$, die *b*-Achse entlang $\phi =$ 90°; $\mathbf{c} = \mathbf{a} \times \mathbf{b}$). Für die Quanten des Mikrowellenfelds wird $\nu = 115$ GHz angenommen. Die Resonanzfelder für den theoretischen GSH (Parameterwerte im Text gegeben) werden mit den experimentellen Datenpunkten verglichen (extrahiert aus Figure 4 von Barra et al.;³⁴ wir haben Invarianz unter einer 180°-Verschiebung in ϕ angenommen; die Punkte wurden zur besseren optischen Orientierung mit einer gepunkteten Linie verbunden). Wie im Fitting der experimentellen Spektren,³⁴ wurde ein *g*-Wert von $g_{\perp} = 1.93$ verwendet. Das Polardiagramm ist der Molekülstruktur überlagert (s. auch Fig. 8 in Lit. 34). Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Die Orientierung der theoretischen "vierblättrigen" Kurve in Abbildung 9-13 stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Vom Mittelpunkt des Plots gesehen sind die maximalen Resonanzfelder in etwa parallel ausgerichtet zur ebenen Projektion der Jahn-Teller-Achse jedes zweiten Mn³⁺-Ions aus Satz III.



Abbildung 9-14: Stärke des transversal orientierten Magnetfelds (in Tesla) als Funktion des mit der kristallographischen Achse *a* eingeschlossenen Winkels ϕ . Es sind alle Übergänge dargestellt, für die die Winkelabhängigkeit spektroskopisch aufgelöst werden konnte.³⁴ Die aus dem theoretischen GSH (s. Text) berechneten Resonanzfelder (durchgezogene Kurven) werden mit den experimentellen Datenpunkten verglichen.³⁴ Die Magnetfeldrichtung (Einheitsvektor **n**) definiert die Achse der Quantisierung, die Zuordnung von Projektionsquantenzahlen *M* gilt aber nur näherungsweise, $M \approx \langle \mathbf{n} \cdot \hat{\mathbf{S}} \rangle$. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Für alle fünf Übergänge, für die die Winkelabhängigkeit des Resonanzfelds spektroskopisch aufgelöst werden konnte, wird in Abbildung 9-14 ein Vergleich zu den Vorhersagen des theoretischen GSH gezogen. Unser GSH beschreibt die Phasen der sinusoidalen Oszillationen ziemlich gut. Die Amplituden werden allerdings unterschätzt, vor allem für den Übergang $|10,-7\rangle \rightarrow |10,-6\rangle$. Die mittleren Resonanzfelder stimmen wiederum gut mit dem Experiment überein. Die Ähnlichkeit zum Experiment ist insgesamt also nicht perfekt, aber ermutigend.

Neben der kompakten Beschreibung von HF-EPR-Daten, die der GSH ermöglicht, kann mit diesem Modell auch feldabhängiges Quantentunneln der Magnetisierung simuliert werden.²¹³ In QTM-Experimenten sind diejenigen Punkte im Magnetfeldraum von besonderer Bedeutung, an denen zwei magnetische Levels (im GSH-Modell) exakt

entartet sind, denn an diesen "diabolischen Punkten" (diabolical points, DPs) wird das Tunneln zwischen den beiden Zuständen unterdrückt ("gequencht"), was ein Beispiel für die Interferenz der Berry-Phase (BPI) darstellt.²¹³ Im thermisch aktivierten Regime des Experiments sind die Paare $M = \pm 4$, $M = \pm 3$ and $M = \pm 2$ (das Labeling nach S_z -Eigenwerten gilt wieder nur näherungsweise) für die beobachteten BPI-Effekte am relevantesten. Wir haben die Tunnelaufspaltungen Δ zwischen diesen Zuständen mit unserem theoretischen GSH als Funktion der transversalen Feldstärke berechnet und in Abbildung 9-15 aufgetragen.

Die GSHs,^{34,213} mit denen die experimentellen HF-EPR- und QTM-Daten angepasst wurden, besitzen D_{2d} Symmetrie, aufgrund der Symmetrie des Moleküls hat unser gegenwärtiger GSH aber S_4 -Symmetrie.^[79] Das Muster, das die diabolischen Punkte im Magnetfeldraum aufspannen, wird daher reduziert von $D_{2d} \times C_i = D_{4h}$ auf $S_4 \times C_i = C_{4h}$. Die Inversionssymmetrie ist durch die Zeitumkehrinvarianz bedingt:²¹⁰ Das Eigenwertspektrum ändert sich nicht, wenn die Richtung des externen Magnetfeldes geändert wird. Aufgrund des (eher schwachen) Symmetriebruchs $D_{4h} \rightarrow C_{4h}$ liegen die DPs für die drei Paare $M = \pm 4$, $M = \pm 3$ und $M = \pm 2$ nicht mehr alle exakt auf derselben Geraden in der transversalen Ebene (B_x, B_y) im Magnetfeldraum, wie das für die experimentellen GSHs der Fall ist (sie liegen jedoch immer noch in der transversalen Ebene, d.h. $B_z = 0$). Dennoch zeigt ein B_t -Scan entlang der Achse $\phi \approx$ 47.0° (mit $B_z = 0$), dass die Tunnelaufspaltungen für alle drei Paare weiterhin ausgeprägte Quenchings aufweisen (Spitzen im logarithmischen Plot, s. Abbildung 9-15), obwohl nur der erste DP für das $M = \pm 4$ Paar genau entlang dieser Richtung liegt.

Nach unserer theoretischen Vorhersage, muss das transversale Feld unter einer Richtung von $\phi \approx 47^{\circ}$ angelegt werden, um klar ausgeprägte BPI-Effekte beobachten zu können. Aus dem GSH von Barra et al.³⁴ berechnen wir $\phi \approx 43^{\circ}$. Adams et al.²¹³ hatten dagegen berichtet, dass die Quenchings für ein Feld entlang der kristallographischen Achsen *a*

^[79] Wenn die Spinprojektion nur bis zur zweiten Ordnung durchgeführt und lokale ZFS höherer Ordnung vernachlässigt wird, besitzt der theoretische GSH ebenfalls D_{2d} -Symmetrie.
oder *b*, d.h. für ϕ mod 90° \approx 0° am stärksten ausgeprägt sein sollten. Die Werte der GSH-Parameter, die diese Autoren bestimmten, stimmen aber gut mit jenen von Barra et al.³⁴ überein. Um diese Unstimmigkeit bezüglich des BPI-Winkels ϕ auszuräumen, sind unzweifelhaft zusätzliche experimentelle Anstrengungen notwendig.



Abbildung 9-15: Dekadischer Logarithmus der Tunnelaufspaltung Δ zwischen Zuständen der Paare $M = \pm 4$, $M = \pm 3$ und $M = \pm 2$ des S = 10 Giant-Spin, als Funktion der Stärke B_t des transversalen Magnetfelds ($B_z = 0$). Es wurde der theoretische GSH verwendet (Parameter im Text gegeben, $g_{\perp} = 1.93$). B_t wurde unter einem Winkel $\phi \approx 47.0^{\circ}$ bezüglich der positiven *a*-Achse angelegt. Für diese Orientierung des Feldes findet sich für das Paar $M = \pm 4$ ein diabolischer Punkte bei $B_t \approx 0.185$ T. Abbildung adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Bis hierhin sollte hinreichend deutlich geworden sein, dass eine Erklärung der transversalen Anisotropie einen wichtigen Maßstab für ein tieferes mikroskopisches Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften von Mn_{12} darstellt. Nach der quantitativen Untersuchung im vorangehenden Abschnitt soll im Folgenden der Mechanismus, nach dem ZFS-Terme höherer Ordnung entstehen, gründlich beleuchtet werden. Die *S*₄-Molekülsymmetrie (die Symmetriegruppe des anisotropen MSH ist isomorph zur *S*₄-Punktgruppe) und die nur schwach gebrochene *D*_{2d}-Symmetrie des Heisenberg-Hamiltonoperators führen für das *S*-Mixing zu Symmetrieauswahlregeln. Die nachfolgende Diskussion sollte auch für zukünftige Verfeinerungen der MSH-Parametrisierung (z.B. auf Grundlage von *ab initio*-Rechnungen) qualitativ gültig bleiben.

9.3.6 Gruppentheoretische Analyse

Um die Entstehung der verschiedenen Terme im GSH-Modell anhand von Auswahlregeln zu analysieren, müssen wir uns mit der Symmetriegruppe des anisotropen MSH, $\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}$, befassen. $\hat{H}^{(0)}$ und $\hat{H}^{(1)}$ transformieren jeweils totalsymmetrisch unter den Symmetrieoperationen von \hat{H} . Der Hamiltonoperator für den isotropen Austausch, $\hat{H}^{(0)}$, besitzt für Mn₁₂ neben der Spinrotations-Symmetrie (SRS) auch S_4 -Permutationssymmetrie. Die Operationen der SPS-Gruppe stellen in diesem Fall reine Vertauschungen der lokalen Spins dar. Mit den Vertauschungen sind keine Drehungen im Spinraum verbunden; die Drehungen gehören zur SRS. Diesem (isotropen) Fall entspricht die in Tabelle 9-2 und Tabelle 9-5 gegebene Klassifizierung der Multiplett-Levels nach S_4 -Symmetriespezies. Die beiden Leiteroperatoren $\hat{S}_+ \equiv \sum_i \hat{s}_{i,+}$ und $\hat{S}_- \equiv \sum_i \hat{s}_{i,-}$ verbinden alle Unterzustände mit M = -S, -S+1, ..., +S und transformieren sich totalsymmetrisch. Alle Unterzustände haben in der SPS-Gruppe damit dieselbe Symmetrie.

Dagegen brechen die anisotropen Terme im MSH die SRS vollständig. SPS bleibt erhalten, aber die Permutationen müssen nun mit Drehungen im Spinraum kombiniert werden (vgl. Kapitel 6): Gleichzeitig mit den Permutationen \hat{S}_4 , $\hat{S}_4^2 = \hat{C}_2$ und \hat{S}_4^3 muss um $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = \pi$ bzw. $\varphi = \frac{3\pi}{2}$ um die z-Achse (die S₄-Achse) gedreht werden. Diese Drehungen haben keinen Effekt auf Zustände mit M = 0, welche sich damit im anisotropen Fall genauso transformieren wie unter den entsprechenden Symmetrieoperationen im isotropen Fall, also das Symmetrielabel ihres Austauschmultipletts tragen. Auch die übrigen Zustände (mit definiertem Wert M) spannen weiterhin Darstellungen der Abelschen S_4 -Gruppe auf (was für D_{2d} nicht zuträfe). Die Symmetriespezies ergeben sich aus dem direkten Produkt der von M = 0aufgespannten Darstellung und derjenigen des Produkts von Leiteroperatoren, das M = 0 in den betreffenden Projektionszustand überführt; die Leiteroperatoren \hat{S}_{+} und \hat{S} transformieren sich jetzt nach E₊ bzw. E₋ ("separably-degenerate"-Irreps). Die Produkttafel für die S₄-Gruppe kann z.B. Lit. 237 entnommen werden.

Das S = 10 Multiplett des Grundzustands hat A-Symmetrie. Seine Projektionszustände spannen somit die folgenden Irreps auf: A $(M = 0, \pm 4, \pm 8)$, E₊ (M = -7, -3 + 1, +5, +9),

B $(M = \pm 2, \pm 6, \pm 10)$, E₋ (M = -9, -5, -1, +3, +7). Der anisotrope Anteil $\hat{H}^{(1)}$ (hier kann lokale ZFS, antisymmetrischer Austausch etc. enthalten sein) kann Zustände eines einzelnen oder verschiedener Multipletts nur dann mischen, wenn sich die Kets nach derselben Irrep transformieren.

Im Folgenden analysieren wir, wie der Term $B_4^4 \hat{O}_4^4 \equiv \frac{1}{2} B_4^4 (\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4)$ in PT2 entsteht. Die Diskussion beschränkt sich auf lokale ZFS, $\hat{H}^{(1)} = \sum_{q=-2}^{+2} T_q^{(2)*}(\mathbf{D}_i) \hat{T}_q^{(2)}(\mathbf{s}_i)$, weil sie den den größten Beitrag zu B_4^4 leistet. In der PT2 van Vleck-Transformation (Gl. (2.7)) treten Terme der Form $\langle \tau S, M | \hat{H}^{(1)} | \tau' S', M' \rangle \langle \tau' S', M' | \hat{H}^{(1)} | \tau S, M'' \rangle$ auf. Um einen Beitrag zu B_4^4 (oder B_4^{-4}) zu erhalten, muss gelten: $M - M'' = \pm 4$ und $M - M' = \pm 2$. Weil $\hat{H}^{(1)}$ totalsymmetrisch ist, müssen die Zustände $|\tau S, M \rangle$, $|\tau' S', M' \rangle$ und $|\tau S, M'' \rangle$ alle dieselbe Symmetrie haben. Für $|\tau S, M \rangle$ und $|\tau S, M'' \rangle$ ist diese Bedingung automatisch erfüllt, $\{\hat{S}_4^4\} | \tau S, M \rangle = |\tau S, M \pm 4 \rangle = |\tau S, M'' \rangle$, denn \hat{S}_4^4 und \hat{S}_4^4 transformieren sich nach Irrep A.

Andererseits muss $\Gamma^{\tau'} = \Gamma^{\tau} \times B$ gelten, wobei $\Gamma^{\tau'}$ und Γ^{τ} die Symmetriespezies von $|\tau'S'\rangle$ bzw. $|\tau S\rangle$ bezeichnen, und $B = E_+ \times E_+ = E_- \times E_-$ (zweifache Anwendung eines der Leiteroperatoren). Mit $\Gamma^{\tau} = A$ und $A \times B = B$ ergibt sich, dass nur *S*-Mixing mit $\Gamma^{\tau'} = B$ -Multipletts in zweiter Ordnung nichtverschwindende Werte für B_4^4 (und B_4^{-4}) verursachen kann. Diese aus einfachen gruppentheoretischen Überlegungen gewonnene Einsicht wurde in unseren numerischen Rechnungen bestätigt.

Zwei Zustände mit $M-M' = \pm 2$ werden durch die sphärischen Komponenten $\hat{T}_{\pm 2}^{(2)}(\mathbf{s}_i) = \frac{1}{2}\hat{s}_{\pm,i}^2$ direkt gekoppelt. Diese Komponenten der auf jeweils ein einzelnes Spinzentrum wirkenden ITOs werden mit den sphärischen Komponenten $T_{\pm 2}^{(2)*}(\mathbf{D}_i)$ der lokalen ZFS-Tensoren multipliziert. Nur die Jahn-Teller-Achsen der Mn³⁺-Ionen aus Satz III sind stark (um ~36°) gegen die Molekülachse (die *z*-Achse) gekippt und haben deshalb große $T_{\pm 2}^{(2)*}(\mathbf{D}_i)$ -Komponenten. Hingegen sind die Jahn-Teller-Achsen (die leichten Achsen der Magnetisierung) der ebenfalls praktisch völlig axialen Mn³⁺-Ionen näherungsweise parallel zur *z*-Achse ausgerichtet (mit einem Neigungswinkel von ~11°)

und die $T_{\pm 2}^{(2)*}(\mathbf{D}_i)$ -Komponenten sind entsprechend klein. Die Zentren aus Satz III sind damit hauptverantwortlich für den theoretischen B_4^4 -Wert. Eine frühere Vermutung von Barra et al.,³⁰ wonach die Neigung der Jahn-Teller-Achsen für die transversale Anisotropie hauptverantwortlich ist, haben wir hier also, ausgehend von Elektronenstruktur-Rechnungen, explizit bestätigt.

Wir führen die Symmetrieanalyse noch weiter, indem wir die näherungsweise D_{2d} -Symmetrie des Heisenberg-Austauschs nutzen. Im Gegensatz zur S_4 -Gruppe können wir in D_{2d} Auswahlregeln für außerdiagonale RMEs aufstellen.

Man kann leicht zeigen, dass RMEs zweier Einzelspin-ITOs, die durch eine Operation C'_2 oder σ_d vertauscht werden (s. Abbildung 9-5), zwischen dem $|S=10, A_1\rangle$ Grundzustand und jedem anderen Multiplett identisch verschwinden, wenn das letztere Multiplett unter der Symmetrieoperation antisymmetrisch ist.

Deshalb sind die RMEs von $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{s}_i)$ zwischen $|S = 10, A_1\rangle$ und jedem A₂-Multiplett für alle *i* gleich Null. Weil dasselbe auch für $\hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_i)$ (und allgemein jede Stufe des Einzelspin-ITOs) gilt, ist ersichtlich, dass INS-Übergänge A₁ \leftrightarrow A₂ verboten sind (genauso verboten sind Übergänge B₁ \leftrightarrow B₂). Die INS-Intensität für einen Übergang zwischen zwei Many-Spin-Eigenzuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ enthält nämlich Faktoren der Art $\langle m | \hat{T}_q^{(1)}(\mathbf{s}_i) | n \rangle$ (vgl. Gl. (9.11), wo eine kartesiche Darstellung gewählt wurde). Ohne *S*-Mixing (im Strong-Exchange-Limit, d.h. der anisotrope MSH wird in den Zuständen der A₁- und A₂-Multipletts separat diagonalisiert), sind die Zustände $|m\rangle$ und $|n\rangle$ jeweils Linearkombinationen der verschiedenen Unterzustände des A₁-Multipletts (Label τ) bzw. des A₂-Multipletts (Label κ). Nach dem Wigner-Eckart-Theorem gilt dann die Proportionalität $\langle m | \hat{T}_q^{(1)}(\mathbf{s}_i) | n \rangle \propto \langle \tau \| \hat{\mathbf{T}}^{(1)}(\mathbf{s}_i) \| \kappa \rangle \equiv 0$, sind Übergänge τ (A₁) $\leftrightarrow \kappa$ (A₂) im Grenzfall starken isotropen Austauschs verboten.

Nach diesem kleinen Exkurs zu Symmetrie-Auswahlregeln für INS-Übergänge, kommen wir nun auf die Auswirkungen auf die Spinprojektion zurück. Aufgrund der

gefundenen Auswahlregeln, verschwinden die RMEs von $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{s}_i)$ zwischen $|S = 10, A_1\rangle$ und jedem beliebigen B₂-Multiplett für Zentren i = 1, 2, ..., 8 (Sätze I und II; s. Abbildung 9-1 für die Nummerierung). Auf die gleiche Weise verschwinden die entsprechenden RMEs zwischen $|S = 10, A_1\rangle$ und einem beliebigen B₁-Multiplett für i = 9, ..., 12 (Satz III). Anhand der S_4 -Gruppe hatten wir bereits erklärt, dass in PT2 nur *S*-Mixing mit B-Multipletts nichtverschwindende Werte für B_4^4 (und B_4^{-4}) hervorrufen kann. Dies gestattet nun einen wertvollen Einblick in den Mechanismus, nach dem die transversale Anisotropie des S = 10 Grundzustands entsteht: Für Zentren der Sätze I und II sind tiefliegende Multipletts mit B₁-Symmetrie erforderlich, um einen signifikanten Betrag für B_4^4 zu erzeugen. Entsprechend werden für die Ionen aus Satz III tiefliegende B₂-Multipletts benötigt. Weil nur die Jahn-Teller-Achsen der Ionen aus Satz III deutlich gegen die *z*-Achse geneigt sind, kann nach dieser Analyse erwartet werden, dass vor allem PT2 *S*-Mixing mit B₂-Multipletts für die effektive Erzeugung transversaler Anisotropie verantwortlich ist.

Für unseren S_4 -symmetrischen Heisenberg-Hamiltonoperator ist die ideale D_{2d} -Symmetrie leicht gebrochen. Daher sind die außerdiagonalen RMEs der $\hat{\mathbf{T}}^{(2)}(\mathbf{s}_i)$ für Zentren aus Satz III zwischen $|S = 10, A(A_1)\rangle$ und B(B₁)-Multipletts nicht exakt Null, aber klein. Tatsächlich finden wir numerisch, dass *S*-Mixing mit tiefliegenden B(B₂)-Multipletts hauptsächlich für die PT2-Werte für B_4^4 und B_4^{-4} verantwortlich ist. Diesbezüglich leistet das erste $|S = 9, B(B_2)\rangle$ Level (bei 65 cm⁻¹, vgl. Tabelle 9-2) den größten Beitrag (dieses Multipletts trägt auch bedeutend zu den Zuständen bei, deren Anregung die Peaks IIc und IId in den INS-Spektren verursacht, vgl. (Tabelle 9–6).

Ganz ähnliche Argumente treffen auf die Entstehung von B_4^0 in PT2 zu. PT2-Beiträge zu B_4^0 durch S-Mixing mit A₁-, E- bzw. B-Multipletts skalieren mit dem Quadrat der ZFS-Komponenten $T_0^{(2)}(\mathbf{D}_i)$, $T_{\pm 1}^{(2)}(\mathbf{D}_i)$ bzw. $T_{\pm 2}^{(2)}(\mathbf{D}_i)$. Das erste angeregte Level $|S = 9, E\rangle$ liefert in PT2 $B_4^0 = -2.40 \times 10^{-5}$ cm⁻¹. Der Wert für B_4^0 ist also in erster Linie auf eine Neigung der Jahn-Teller-Achsen zurückzuführen. Diese Neigung liefert für die Komponenten $T_{\pm 1}^{(2)}(\mathbf{D}_i)$ aller (beinahe perfekt axialen) Mn³⁺-ZFS-Tensoren beträchtliche Werte und bricht die Σ_z -Symmetrie (die verhältnismäßig isotropen Mn⁴⁺-Zentren lassen wir hier außer Acht). Interessanterweise war früher gefunden worden, dass ein MSH mit Σ_z -Symmetrie einen viel zu kleinen Werte für B_4^0 ergibt.⁷⁴ Unsere Berechnungen sorgen also auch in diesem Punkt für ein besseres Verständnis und reproduzieren B_4^0 im Vergleich mit experimentellen Daten quantitativ.

Für die Erzeugung von transversalen k = 6 GSH-Termen $(B_6^4 \hat{O}_6^4 \text{ und } B_6^{-4} \hat{O}_6^{-4})$ in PT3 A-Multipletts kann gezeigt werden, dass allein nicht beitragen. Aus Symmetrieüberlegungen sollten E- und B2 -Multipletts am wichtigsten sein, die entsprechenden Beiträge sind aber nicht separierbar. Am besten lässt sich die Bedeutung des jeweils ersten Multipletts $|S = 9, E\rangle$ und $|S = 9, B(B_2)\rangle$ verdeutlichen, indem man sie aus der PT3 van Vleck-Transformation ausschließt. Mit demselben MSH wie zuvor (lokale ZFS + spin-dipolare Wechselwirkung), ergibt sich dann: $D = -0.473 \text{ cm}^{-1}$, $B_4^0 = -0.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^4 = +0.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$, $B_4^{-4} = -0.06 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ $B_6^4 = 0.04 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ und $B_6^{-4} = -0.01 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Der Vergleich mit der zweiten Spalte in Tabelle 9-7 belegt eine dramatische Reduktion der Beträge aller ZFS-Parameter höherer Ordnung, so auch der transversalen Anisotropie.

9.3.7 Magnetisierung bei hohen Feldstärken

Für den gegenwärtig bestimmten Heisenberg-Hamiltonoperator haben wir für T = 0 die Magnetisierung als Funktion des Stärke *B* des angelegten Magnetfeldes berechnet und in Abbildung 9-16 dargestellt. Für B < 214.5 T ist $|10,-10\rangle$ der Heisenberg + Zeeman-Grundzustand. Wenn *B* weiter angehoben wird, ändert sich der Spin sukzessive (in Schritten von $\Delta S = \pm 1$) von S = 10 zu S = 22. Für die entsprechenden Feldstärken, bei denen sich die Levels $|S, -S\rangle$ und $|S+1, -(S+1)\rangle$ kreuzen, treten jeweils gleichgroße Schritte in der Magnetisierung auf, was die Treppenform der Kurve in Abbildung 9-16 erklärt. Chaboussant et al. befanden,²⁵³ dass ihre, der unseren sehr ähnliche "Magnetisierungs-Treppe" mit den experimentellen Daten kompatibel, eine eindeutige Interpretation der Experimente^{290,291} aber aufgrund der zur Erzeugung der sehr hohen Feldstärken verwendeten Explosions-Kompressions-Technik nicht möglich sei.



Abbildung 9-16: Magnetisierung *M* als Funktion der magnetischen Feldstärke *B* bei T = 0. Die Rechnungen wurden mit dem Heisenberg-Hamiltonoperator ("12-Spin") mit unserem Satz {*J*} aus Tabelle 9-1 durchgeführt, mit isotropen lokalen *g*-Tensoren, g = 2. Zum Vergleich ist die Vorhersage des Dimer-Modells ("rotational band") dargestellt. Bei einer kleinen endlichen Temperatur (T > 0) würden die Treppenstufen etwas abgerundet. Adaptiert aus Lit. 16 (Copyright American Chemical Society 2016).

Wir identifizieren hier ein "Rotational Band", dessen Ursache eine approximative "Zweigliedrigkeit" des Mn_{12} -Spinsystems ist. So ergibt sich eine einfache Abkürzung bei der Berechnung der Treppenkurve.

Die exakten Energien $E_0(S)$ der in ihrem jeweiligen Gesamtspin-Sektor ($10 \le S \le 22$) niedrigsten Multipletts folgen ungefähr einer Landé-Intervallregel:

$$E_0(S) \approx \frac{J}{2}S(S+1)$$
 (9.13),

mit effektiver Kopplungskonstante $J \approx 16 \text{ cm}^{-1}$. Wir sagen, dass die $E_0(S)$ -Multipletts ein Rotational Band^{292,293} bilden; sie transformieren sich totalsymmetrisch (Symmetriespiezies A in der S_4 -SPS-Gruppe, A₁ in D_{2d}). Eine einfache Erklärung für Landé-Intervallregel und Symmetrie-Eigenschaften kann in einem Dimer-Modell gefunden werden, dem "ferrimagnetischen" Kopplungsschema.^{266,294} Dazu teilen wir die lokalen Spins in zwei Untersysteme auf, deren Einzelspins jeweils parallel zueinander gekoppelt sind: Die acht Mn³⁺-Zentren (s = 2) liefern $S_1 = 16$, die vier Mn⁴⁺-Zentren $(s = \frac{3}{2})$ geben $S_2 = 6$. Der ferrimagnetische Grundzustand ergibt sich aus der antiferromagnetischen Kopplung der beiden Teilgitter, $\hat{\mathbf{S}}_1 = \sum_{i=5}^{12} \hat{\mathbf{s}}_i$ und $\hat{\mathbf{S}}_2 = \sum_{i=1}^{4} \hat{\mathbf{s}}_i$, und trägt mit einem Gewicht von ~50% zum S = 10 Grundzustand des 12-Spin-Modells bei. Für die anderen $E_0(S)$ -Multipletts ist das Gewicht des jeweiligen ferrimagnetischen Zustands noch größer; das Gewicht steigt mit S an (jedoch nicht monoton). Es liegt deshalb nahe, das 12-Spin-Modell in erster Ordnung Störungstheorie¹² auf ein effektives Dimer-Modell abzubilden, $\hat{H}_{eff} = J\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$. Zwischen lokalen Spins aus S_1 und S_2 gibt es jeweils vier Austauschpfade der Stärken $J_{1,6}, J_{1,11}$ und $J_{1,9}$, daher:

$$J = 4\Gamma_1^{S_1}\Gamma_1^{S_2} \left(J_{1,6} + J_{1,9} + J_{1,11}\right)$$
(9.14)

In Gl. (9.14) ist $\Gamma_1^{S_1} = \frac{1}{8}$ der k = 1 Projektionskoeffizient eines lokalen Spins s_i (i = 5,...,12) auf den Gesamtspin des Systems S_1 (vgl. Gl. (2.32)). Nach einer analogen Definition ist $\Gamma_1^{S_2} = \frac{1}{4}$, und damit $J = (J_{1,6} + J_{1,9} + J_{1,11})/8$. Mit unseren $\{J\}$ aus DFT-Rechnungen (Tabelle 9-1), ergibt sich J = 15.9 cm⁻¹, in hervorragender Übereinstimmung mit der Erwartung von $J \approx 16$ cm⁻¹. Tatsächlich gibt das effektive Dimer-Modell eine brauchbare erste Näherung für die exakte (d.h. aus dem 12-Spin-Modell berechnete) Magnetisierungskurve ab (Abbildung 9-16). Eine Abbildung in höherer Ordnung Störungstheorie sollte beispielsweise einen Zentrifugalterm zu \hat{H}_{eff} beisteuern, der erklären könnte, weshalb die Breite der Stufen nicht konstant ist, sondern mit steigendem Feld tendenziell abnimmt. Weil dann aber die Entkopplung der parallelen Spins in den Untersystemen S_1 und S_2 berücksichtigt werden müsste, wäre dieser Ansatz aufwendiger.

Interessanterweise könnte *J* aus dem Übergang $|S=10, A(A_1)\rangle \rightarrow |S=11, A(A_1)\rangle$ abgeschätzt werden, welcher, wie wir hier gezeigt haben, in INS-Spektren beobachtet worden ist (Peak III),²⁵³ oder *J* wird, wie dargelegt, aus den Kopplungskonstanten berechnet.

9.4 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Wir haben aus den DFT-Energien verschiedener Spinkonfigurationen (Broken-Symmetry-Zustände) isotrope Austauschkopplungen für das Molekül Mn_{12} 'BuAc extrahiert. Die Ergebnisse sollten für verschiedene typische Mitglieder der Familie tetragonaler Mn_{12} -Spincluster repräsentativ sein. Die Anwendung der Finite-Temperature-Lanczos-Methode ergab, dass von allen bisher aus Elektronenstruktur-Rechnungen vorgeschlagenen Austauschkopplungen, unser gegenwärtiger Satz am weitaus besten an experimentelle Kurven für die magnetische Suszeptibilität passt. In dieser Hinsicht stellt die vorliegende Arbeit vermutlich die erste erfolgreiche theoretische Berechnung thermodynamischer Eigenschaften des Mn_{12} -Moleküls dar. Im Wechselspiel mit den Austauschkopplungen reproduzieren unsere ebenfalls mittels DFT-Rechnungen bestimmten lokalen ZFS-Tensoren (nach semiempirischer Korrektur) in guter Näherung die Anisotropie vom Ising-Typ des S = 10 Grundzustands.

Die Kopplungskonstanten und ZFS-Tensoren bestanden einen weiteren empflindlichen Test: Im Vergleich mit INS-Experimenten werden Übergänge zu angeregten Austauschmultipletts sehr gut beschrieben, die Interpretation der experimentellen Daten wird entscheidend verfestigt und präzisiert. Für mehrere der Anregungen sind die Spin-Auswahlregeln für die INS-Übergänge gelockert, weil der Grenzfall des starken isotropen Austauschs nicht erreicht ist. Um alle in den experimentellen Spektren beobachteten Peaks zu erfassen, muss daher der vollständige MSH (Heisenberg + ZFS) im Unterraum der magnetischen Zustände der niedrigliegenden Austauschmultipletts diagonalisiert werden.

Obwohl von eher geringem Belang für Mn_{12} , fanden wir, dass die hohe Symmetrie des Kopplungsmusters (näherungsweise D_{2d}) im Grenzfall starken Austauschs zusätzliche Auswahlregeln für die INS-Anregungen zwischen Multipletts bedingt. Derartige INS-Auswahlregeln, die ihren Ursprung in der räumlichen Symmetrie haben, scheinen in der Literatur über molekulare Spincluster bisher noch nicht diskutiert worden zu sein.

Aufgrund der sehr zufriedenstellenden Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität und der INS-Daten – keine der bisher vorgeschlagenen MSH-Parametrisierungen war zu diesem Zwecke vergleichbar gut geeignet – glauben wir, dass vor allem die Frage nach der Stärke der Austauschkopplung, die quasi gleichzeitig mit der Entdeckung dieses ersten Einzelmolekülmagneten aufgeworfen

worden ist, hiermit weitgehend beantwortet sein sollte, kleine zukünftige Verbesserungen unbenommen.

Durch störungstheoretische Spinprojektion zeigte sich bemerkenswerterweise, dass die Neigung der Jahn-Teller-Achsen der Mn^{3+} -Zentren gegen die S_4 -Molekülachse zu einem GSH-Beitrag $B_4^0 \hat{O}_4^0$ führt, der in ausgezeichneter quantitativer Übereinstimmung mit verschiedenen unabhängigen spektroskopischen Bestimmungen steht. Obwohl im Vergleich mit HF-EPR-Daten die transversale Anisotropie direkten des S = 10 Grundzustands etwas unterschätzt wird, weisen unsere theoretischen Berechnungen doch in die richtige Richtung und liefern damit zum ersten Mal eine mikroskopische Erklärung für die beobachtete transversale Anisotropie von Mn₁₂. Um beinahe perfekte Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten zu erreichen, sind aber unzweifelhaft methodische Fortschritte in der (relativistischen) Berechnung der Elektronenstruktur erforderlich, vor allem, um die anisotropen MSH-Terme genauer zu erfassen.

Zum Schluss haben wir gruppentheoretische Konzepte angewandt, um den Mechanismus aufzudecken, nach dem durch S-Mixing GSH-Terme höherer Ordnung entstehen. Analysen dieser Art dürften auch zu einem besseren Verständnis anderer hochsymmetrischer Spincluster führen und damit zu einer besseren Planbarkeit – idealerweise der Maßschneiderung – der Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten beitragen.

Kapitel 9 Thermodynamische und spektroskopische Eigenschaften von Mn12-Einzelmolekülmagneten

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Austauschgekoppelte Übergangsmetallcluster katalysieren in allen bekannten Lebensformen Elektronentransferprozesse oder dienen als enzymatische Aktivzentren. Neben der Beantwortung grundlegender Fragen an der Schnittstelle zwischen Physik, Chemie und Biologie ist die Aufklärung der detaillierten Funktionsweise dieser intrinsisch quantenmechanischen Systeme vielversprechend, denn entsprechende Erkenntnisse könnten auf die Entwicklung hocheffizienter Katalysatoren oder empfindlicher Sensoren übertragen werden.

Vor etwa 25 Jahren eröffnete die Entdeckung magnetischer Hysterese auf dem Level einzelner Mn_{12} -Moleküle die Aussicht auf zusätzliche weitreichende Anwendungsmöglichkeiten von Spinclustern, in der Datenspeicherung, dem Quantum-Computing oder der Tieftemperatur-Kältetechnik. Von der hohen Molekülsymmetrie der molekularen Nanomagnete abgesehen, ist die theoretische Beschreibung ihrer physikalischen Eigenschaften in weiten Teilen jener der biologischen Spincluster identisch. Thermodynamische und spektroskopische Daten werden mithilfe von Spin-Hamiltonoperatoren angepasst, die nur die Spinfreiheitsgrade der offenschaligen Metallzentren bzw. der magnetischen Kerne berücksichtigen.

Quantenchemische Rechnungen eignen sich ideal zur Komplementierung vielfältiger Experimente, denn sie stellen eine direkte Verbindung zwischen elektronischer und molekularer Struktur her. Bei mehr als zwei Spinzentren sind *ab initio*-Berechnungen mit einem zu hohen Rechenaufwand verbunden und die Broken-Symmetry-Dichtefunktionaltheorie (BS-DFT) stellt eine pragmatische und ansprechende Alternative dar.

Im Rahmen der BS-DFT haben wir in dieser Arbeit spektroskopische Eigenschaften biologischer und synthetischer Spincluster im Kontext vorliegender experimenteller Daten untersucht. Die Berechnung der Energien gekoppelter Spinzustände und von Tensoren für Hyperfeinkopplung und lokale Nullfeldaufspaltung gelingt indirekt über geeignete Projektionstechniken.

Für einen ungewöhnlichen [4Fe-3S]-Cluster, der vermutlich für die Sauerstofftoleranz Membran-gebundener Hydrogenasen verantwortlich ist, liefern unsere Berechnungen im Vergleich mit Mößbauer- und ENDOR-Daten verlässliche Aussagen über die Oxidations- und Spinzustände der einzelnen Fe-Ionen und ihre Spinkopplung; nicht zuletzt gelingt auch eine Zuordnung zu den spezifischen Mößbauer-Signalen. Unsere Vorhersagen über die ⁵⁷Fe-Hyperfeinstruktur sollten in zukünftigen Experimenten überprüft werden. Um die Datensimulation zu vereinfachen, wäre die biochemische Präparation einer MBH-Spezies, der die übrigen metallischen Kofaktoren fehlen, eine gute Voraussetzung für derartige Studien.

Ähnliche Rechnungen am katalytischen Aktivzentrum von NiFe-Kohlenmonoxid-Dehydrogenasen weisen darauf hin, dass ein Ni,Fe-verbrückendes Hydroxid im C_{red1} -Zustand des C-Clusters mit Mößbauer- und ENDOR-Daten kompatibel ist. Überraschend finden wir ferner, dass lineare Bindung des Inhibitors CN^- an ein diamagnetisches Ni²⁺-Zentrum mit der berichteten recht starken ¹³C-Hyperfeinkopplung gut vereinbar ist, und bestätigen damit die Gültigkeit einer entsprechenden Kristallstruktur. Zur Aufklärung vieler verbleibender Rätsel, etwa der genauen Identität des reduzierten C_{red2} -Zustands, sollten quantenchemische Rechnungen ebenso beitragen können, das bisher vorliegende spektroskopische Datenmaterial erscheint dafür aber noch zu schmal.

Ein übergreifendes Thema dieser Arbeit stellt die Spinprojektion dar. Die Projektion eines komplizierteren Many-Spin-Modells auf ein Giant-Spin-Modell, welches das System als einzelnes kollektives Spinzentrum behandelt, ermöglicht den direkten Vergleich mit Parametern aus der Anpassung von Spektren. Für die hier behandelten biologischen Cluster erscheint Spinprojektion im Grenzfall des starken isotropen Austauschs gerechtfertigt und erfordert lediglich Kenntnis der Kopplungsstärken. Für die Einzelmolekülmagneten im zweiten Teil muss die Spinprojektion aber auch die Mischung von Austauschmultipletts berücksichtigen, die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird. Dazu haben wir störungstheoretische Gleichungen dritter Ordnung hergeleitet. Diese führen auf eine Revision der EPR-Parameter eines Fe₃Cr-Einzelmolekülmagneten und zu einem Vorschlag zur vereinfachten Anpassung von EPR-Spektren.

Einzelmolekülmagnete zeichnen sich durch hohe Molekülsymmetrie aus, aber die Symmetrieeigenschaften von anisotropen Many-Spin-Hamiltonoperatoren haben bisher wenig Beachtung gefunden. Wir haben sie daher in einem separaten Kapitel erörtert. Symmetrieanalysen dienten uns nachfolgend zu einem qualitativen Verständnis unterschiedlicher wichtiger Aspekte, ihre Nutzung bringt aber auch rechnerische Vorteile.

Symmetrieüberlegungen bilden ebenfalls die Grundlage zur eindeutigen Definition eines $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ Modells zur Beschreibung von Kramers-Paaren als Γ -Pseudospin, ein Ansatz, der notwendig wird, wenn die störungstheoretische Spinprojektion zusammenbricht. Entsprechende Überlegungen anderer Autoren übertragen wir im Zusammenhang mit mehrkernigen Spinclustern erstmals auch auf die Definition eines $\tilde{S} = 1$ Hamiltonoperators für drei nichtentartete Zustände eines Systems mit ganzzahligem Spin. Mit Fortschritten in der spektroskopischen Charakterisierung sollten die beschriebenen Techniken an Bedeutung gewinnen.

Es mag überraschen, dass für den zuerst entdeckten Einzelmolekülmagneten Mn₁₂ trotz anhaltender experimenteller und theoretischer Anstrengungen grundlegende Fragen der elektronischen Struktur, an erster Stelle die Kopplungskonstanten betreffend, bisher nicht befriedigend beantwortet wurden. Unsere berechneten Kopplungskonstanten und Nullfeldtensoren gestatten es nun - erstmals im Zusammenhang mit Elektronenstruktur-Rechnungen – die temperaturabhängige magnetische Suszeptibilität von Mn₁₂ korrekt zu beschreiben. Unsere Berechnungen erfassen außerdem die spektroskopisch beobachteten Übergänge zu angeregten Spinmultipletts sehr gut und liefern damit eine detaillierte Interpretation der experimentellen Befunde. Durch Spinprojektion in dritter Ordnung Störungstheorie haben wir einen Mechanismus offengelegt, nach dem die transversale Anisotropie des S = 10 Grundzustands des Mn₁₂-Moleküls entsteht. Die Vorhersage über die Orientierung der transversalen Anisotropie im molekularen Achsensystem stimmt gut mit EPR-Daten überein. Noch höhere quantitative Genauigkeit würde möglicherweise die ab initio-Berechnung von ZFS-Tensoren erfordern, die etwa über die Modellierung kleinerer Molkülfragmente gelingen könnte. Grundlegende Fragen nach der mikroskopischen Deutung der wichtigsten thermodynamischen und spektroskopischen Eigenschaften des paradigmatischen Mn₁₂-Einzelmolekülmagneten sollten mit dieser Arbeit aber beantwortet sein.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster

PUBLIKATIONEN

- Ghassemi Tabrizi, S.; Pelmenschikov, V.; Noodleman, L.; Kaupp, M. The Mössbauer Parameters of the Proximal Cluster of Membrane-Bound Hydrogenase Revisited: A Density Functional Theory Study. *J. Chem. Theory Comput.* 2016, *12*, 174–187
- Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. Construction of Giant-Spin Hamiltonians from Many-Spin Hamiltonians by Third-Order Perturbation Theory and Application to an Fe₃Cr Single-Molecule Magnet. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 6853–6862
- Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. Understanding Thermodynamic and Spectroscopic Properties of Tetragonal Mn₁₂ Single-Molecule Magnets from Combined Density Functional Theory/Spin-Hamiltonian Calculations.

J. Phys. Chem. A 2016, 120, 6864-6879

DANKSAGUNG

An erster Stelle danke ich Prof. Martin Kaupp für die Zeit, die er in die Betreuung dieser Arbeit investiert hat, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die interessante Thematik der Spincluster. Vor allem bedanke ich mich für das in mich gesetzte Vertrauen. Außerdem möchte ich mich dafür bedanken, dass mir ermöglicht wurde, mehrmals den einwöchigen Workshop in Mariapfarr zu besuchen und mir auch ein kurzer Aufenthalt am Scripps Research Institute gestattet war.

Prof. Louis Noodleman danke ich dafür, dass er sich ebendort Zeit für Vladimir und mich genommen hat, und für die gute Zusammenarbeit beim MBH-Projekt, das sich bei dieser Gelegenheit entwickelt hat.

Dr. Vladimir Pelmenschikov danke ich für die praktische Einführung in Broken-Symmetry DFT-Rechnungen und zahlreiche Diskussionen über Eisen-Schwefel-Cluster.

Diskussionen mit Dr. Alexey Arbuznikov zu den eher theoretischen Aspekten haben dazu beigetragen, mich in die richtige Richtung zu lenken und haben mir in mancher Hinsicht erst einen Einstieg in die Literatur ermöglicht.

Dr. Johannes Schraut verdanke ich wertvolle praktische Hinweise zum Umgang mit dem Programm MAG und viele hilfreiche Informationen zu Mangan-Oxo-Clustern. Für die kompetente Lösung einiger Probleme mit MAG bin ich auch Dr. Peter Hrobarik, Dr. Teemu Pennanen und Florian Meier zu Dank verpflichtet.

Meinem Bürokollegen Sebastian Gohr danke ich für vielfältige bereitwillige Hilfe bei fast jedem Problem, das beim Arbeiten am Computer auftreten kann.

Ich bedanke mich außerdem bei allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die mir bei diversen Problemen weiterhalfen oder für Diskussionen zur Verfügung standen.

Literaturverzeichnis

- (1) *Bioinspired Catalysis*; Weigand, W.; Schollhammer, P., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014.
- Panda, R.; Zhang, Y.; McLauchlan Craig, C.; Venkateswara Rao, P.; Tiago de Oliveira,
 F. A.; Munck, E.; Holm, R. H. Initial Structure Modification of Tetrahedral to Planar Nickel(II) in a Nickel-Iron-Sulfur Cluster Related to the C-Cluster of Carbon Monoxide Dehydrogenase. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6448–6459.
- (3) Lee, S. C.; Lo, W.; Holm, R. H. Developments in the Biomimetic Chemistry of Cubane-Type and Higher Nuclearity Iron–Sulfur Clusters. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3579–3600.
- Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum Computing in Molecular Magnets. *Nature* 2001, 410, 789–793.
- (5) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P. Single-Molecule Nanomagnets. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2010, 1, 109–128.
- (6) Affronte, M. Molecular Nanomagnets for Information Technologies. J. Mater. Chem. 2009, 19, 1731–1737.
- Evangelisti, M.; Brechin, E. K. Recipes for Enhanced Molecular Cooling. *Dalt. Trans.* 2010, *39*, 4672–4676.
- (8) Gatteschi, D.; Sessoli, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, 2006.

- Molecular Magnets: Physics and Applications; Bartolome, J., Luis, F., Fernandez, J. F., Eds.; Springer: Berlin, 2014.
- (11) Molecular Nanomagnets and Related Phenomena; Gao, S., Ed.; Springer: Berlin, 2015.
- (12) Bencini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- (13) Kahn, O. Molecular magnetism; Wiley-VCH: New York, 1993.
- (14) Ghassemi Tabrizi, S.; Pelmenschikov, V.; Noodleman, L.; Kaupp, M. The Mössbauer Parameters of the Proximal Cluster of Membrane-Bound Hydrogenase Revisited: A Density Functional Theory Study. J. Chem. Theory Comput. 2016, 12, 174–187.
- (15) Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. Construction of Giant-Spin Hamiltonians from Many-Spin Hamiltonians by Third-Order Perturbation Theory and Application to an Fe₃Cr Single-Molecule Magnet. *Chem. – A Eur. J.* 2016, 22, 6853– 6862.
- (16) Ghassemi Tabrizi, S.; Arbuznikov, A. V; Kaupp, M. Understanding Thermodynamic and Spectroscopic Properties of Tetragonal Mn₁₂ Single-Molecule Magnets from Combined Density Functional Theory/Spin-Hamiltonian Calculations. J. Phys. Chem. A 2016, 120, 6864–6879.
- (17) Atkins, P. W.; Overton, T. L.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong, F. A. Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry, 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2010.
- (18) Noodleman, L.; Case, D. A. Density-Functional Theory of Spin Polarization and Spin Coupling in Iron–Sulfur Clusters. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423–470.
- Que, L. *Physical methods in bioinorganic chemistry: spectroscopy and magnetism*; Sterling Publishing Company: New York, 2000.
- (20) Jeoung, J. H.; Dobbek, H. Structural Basis of Cyanide Inhibition of Ni, Fe-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9922–9923.
- (21) Ragsdale, W. S. Life with Carbon Monoxide. Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol. 2004, 39, 165–195.
- (22) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. Macroscopic Measurement of Resonant Magnetization Tunneling in High-Spin Molecules. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
- (23) Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. Macroscopic Quantum Tunnelling of Magnetization in a Single Crystal of Nanomagnets. *Nature* **1996**,

383, 145–147.

- (24) Del Barco, E.; Kent, A. D.; Hill, S.; North, J. M.; Dalal, N. S.; Rumberger, E. M.; Hendrickson, D. N.; Chakov, N.; Christou, G. Magnetic Quantum Tunneling in the Single-Molecule Magnet Mn₁₂-Acetate. *J. low Temp. Phys.* **2005**, *140*, 119–174.
- (25) Henderson, J. J.; Koo, C.; Feng, P. L.; Del Barco, E.; Hill, S.; Tupitsyn, I. S.; Stamp, P. C. E.; Hendrickson, D. N. Manifestation of Spin Selection Rules on the Quantum Tunneling of Magnetization in a Single-Molecule Magnet. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *103*, 17202.
- (26) Lis, T. Preparation, Structure, and Magnetic Properties of a Dodecanuclear Mixed-Valence Manganese Carboxylate. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 1980, 36, 2042–2046.
- (27) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. Alternating Current Susceptibility, High Field Magnetization, and Millimeter Band EPR Evidence for a Ground S = 10 State in $[Mn_{12}O_{12} (CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ ·2CH₃COOH·4H₂O. J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 5873–5874.
- (28) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature* 1993, 365, 141–143.
- (29) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. High-Spin Molecules: [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)₄]. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, *115*, 1804–1816.
- (30) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. The Rise of 3-D Single-Ion Magnets in Molecular Magnetism: Towards Materials from Molecules? *Chem. Sci.* 2016, 7, 2470– 2491.
- (31) Rinehart, J. D.; Long, J. R. Exploiting Single-Ion Anisotropy in the Design of F-Element Single-Molecule Magnets. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078–2085.
- (32) Bagai, R.; Christou, G. The Drosophila of Single-Molecule Magnetism: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. Chem. Soc. Rev. 2009, 38, 1011–1026.
- (33) Totaro, P.; Westrup, K. C. M.; Boulon, M.-E.; Nunes, G. G.; Back, D. F.; Barison, A.; Ciattini, S.; Mannini, M.; Sorace, L.; Soares, J. F.; et al. A New Approach to the Synthesis of Heteronuclear Propeller-like Single Molecule Magnets. *Dalt. Trans.* 2013, 42, 4416–4426.
- (34) Barra, A.-L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Gorini, L.; Heiniger, L.-P.; Sessoli,

R.; Sorace, L. The Origin of Transverse Anisotropy in Axially Symmetric Single Molecule Magnets. J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 10754–10762.

(35) Feynman, R. P.; Leighton, R. B.; Sands, M. *The Feynman Lectures on Physics*; Basic Books: 2013; Vol. 3.

- (36) Pake, G. E.; Estle, T. L. *The Physical Priciples of Electron Paramagnetic Resonance*,2nd ed.; W. A. Benjamin, Inc.: Reading, MA, 1973.
- (37) Heisenberg, W. Zur Theorie Des Ferromagnetismus. Zeitschrift für Phys. 1928, 49, 619–636.
- (38) Dirac, P. A. M. Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. *Proc R. Soc. London, Ser. A* **1929**, *123*, 714–733.
- (39) Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press: Oxford, 1932.
- (40) Lueken, H. *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*; 1st ed.; Teubner Verlag: Stuttgart, Germany, 1999.
- (41) Kessler, E. M. V; Schmitt, S.; van Wüllen, C. Broken Symmetry Approach to Density Functional Calculation of Zero Field Splittings Including Anisotropic Exchange Interactions. J. Chem. Phys. 2013, 139, 184110.
- (42) Bastardis, R.; Guihéry, N.; de Graaf, C. Isotropic Non-Heisenberg Terms in the Magnetic Coupling of Transition Metal Complexes. J. Chem. Phys. 2008, 129, 104102.
- (43) Maurice, R.; Guihéry, N.; Bastardis, R.; de Graaf, C. Rigorous Extraction of the Anisotropic Multispin Hamiltonian in Bimetallic Complexes from the Exact Electronic Hamiltonian. J. Chem. Theory Comput. 2009, 6, 55–65.
- (44) Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetic Anisotropy in Binuclear Complexes in the Weak-Exchange Limit: From the Multispin to the Giant-Spin Hamiltonian. *Phys. Rev. B* 2010, *81*, 214427.
- (45) Maurice, R.; Pradipto, A. M.; Guihéry, N.; Broer, R.; de Graaf, C. Antisymmetric Magnetic Interactions in Oxo-Bridged Copper(II) Bimetallic Systems. J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 3092–3101.
- (46) Del Barco, E.; Hill, S.; Beedle, C. C.; Hendrickson, D. N.; Tupitsyn, I. S.; Stamp, P. C.
 E. Tunneling and Inversion Symmetry in Single-Molecule Magnets: The Case of the Mn₁₂ Wheel Molecule. *Phys. Rev. B* 2010, *82*, 104426.
- (47) Pantazis, D. A.; Orio, M.; Petrenko, T.; Zein, S.; Bill, E.; Lubitz, W.; Messinger, J.;

Neese, F. A New Quantum Chemical Approach to the Magnetic Properties of Oligonuclear Transition-Metal Complexes: Application to a Model for the Tetranuclear Manganese Cluster of Photosystem II. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5108–5123.

- (48) Anderson, P. W. In *Magnetism*; Rado, G. T., Suhl, H., Eds.; Academic Press: New York, 1963; Vol. *I*, p 25.
- (49) Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. Orbital Interactions in Metal Dimer Complexes. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 4884–4899.
- (50) Kahn, O.; Briat, B. Exchange Interaction in Polynuclear Complexes. Part 1.—Principles, Model and Application to the Binuclear Complexes of Chromium(III). J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 1976, 72, 268–281.
- (51) Noodleman, L.; Baerends, E. J. Electronic Structure, Magnetic Properties, ESR, and Optical Spectra for 2-Fe Ferredoxin Models by LCAO-Xα Valence Bond Theory. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 2316–2327.
- (52) Noodleman, L.; Case, D. A.; Aizman, A. Broken Symmetry Analysis of Spin Coupling in Iron-Sulfur Clusters. J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 1001–1005.
- (53) Noodleman, L. Valence Bond Description of Anti-Ferromagnetic Coupling in Transition-Metal Dimers. J. Chem. Phys. 1981, 74, 5737–5743.
- (54) Noodleman, L.; Davidson, E. R. Ligand Spin Polarization and Antiferromagnetic Coupling in Transition-Metal Dimers. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131–143.
- (55) Sinnecker, S.; Neese, F.; Noodleman, L.; Lubitz, W. Calculating the Electron Paramagnetic Resonance Parameters of Exchange Coupled Transition Metal Complexes Using Broken Symmetry Density Functional Theory: Application to a Mn^{III}/Mn^{IV} Model Compound. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 2613–2622.
- (56) van Wüllen, C. Broken Symmetry Approach to Density Functional Calculation of Magnetic Anisotropy or Zero Field Splittings for Multinuclear Complexes with Antiferromagnetic Coupling. J. Phys. Chem. A 2009, 113, 11535–11540.
- (57) Rudowicz, C.; Transformation Relations for the Conventional O_k^q and Normalised O'_k^q Stevens Operator Equivalents with k = 1 to 6 and $-k \le q \le k$. J. Phys. C: Solid State Phys. **1985**, 18, 1415–1430.
- (58) Stevens, K. W. H. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. *Proc. Phys. Soc. A* **1952**, *65*, 209–215.
- (59) Waldmann, O. Symmetry and Energy Spectrum of High-Nuclearity Spin Clusters. Phys.

Rev. B 2000, 61, 6138.

- (60) Liviotti, E.; Carretta, S.; Amoretti, G. S-Mixing Contributions to the High-Order Anisotropy Terms in the Effective Spin Hamiltonian for Magnetic Clusters. J. Chem. Phys. 2002, 117, 3361–3368.
- (61) Carretta, S.; Liviotti, E.; Magnani, N.; Santini, P.; Amoretti, G. S Mixing and Quantum Tunneling of the Magnetization in Molecular Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.* 2004, *92*, 207205.
- (62) Valentine, M. Comments on ⁵⁷Fe Mössbauer Spectra for Kramers Doublets: A Phenomenological Interpretation. *Hyperfine Interact.* **1986**, *30*, 309–335.
- (63) Hulliger, J. Large Isotropic Exchange Interactions from EPR on Doublet-Triplet Organometallic Molecular Pairs in Diamagnetic Host-Lattices. *Mol. Phys.* 1987, *60*, 97– 111.
- (64) Sage, J. T.; Xia, Y. M.; Debrunner, P. G.; Keough, D. T.; De Jersey, J.; Zerner, B. Mössbauer Analysis of the Binuclear Iron Site in Purple Acid Phosphatase from Pig Allantoic Fluid. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 7239–7247.
- (65) Bencini, A.; Gatteschi, D. The Effect of Antisymmetric Exchange on the EPR Spectra of Coupled Pairs of Transition Metal Ions. *Mol. Phys.* **1982**, *47*, 161–169.
- (66) Li, F.; Chakrabarti, M.; Dong, Y.; Kauffmann, K.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Que Jr,
 L. Structural, EPR, and Mössbauer Characterization of (μ-Alkoxo)(μ-Carboxylato)Diiron(II,III) Model Complexes for the Active Sites of Mixed-Valent Diiron Enzymes. *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 2917–2929.
- (67) Zheng, M.; Khangulov, S. V; Dismukes, G. C.; Barynin, V. V. Electronic Structure of Dimanganese(II,III) and Dimanganese(III,IV) Complexes and Dimanganese Catalase Enzyme: A General EPR Spectral Simulation Approach. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 382– 387.
- (68) Schraut, J.; Arbuznikov, A. V; Schinzel, S.; Kaupp, M. Computation of Hyperfine Tensors for Dinuclear Mn^{III}Mn^{IV} Complexes by Broken-Symmetry Approaches: Anisotropy Transfer Induced by Local Zero-Field Splitting. *ChemPhysChem* 2011, *12*, 3170–3179.
- (69) Carretta, S.; van Slageren, J.; Guidi, T.; Liviotti, E.; Mondelli, C.; Rovai, D.; Cornia, A.; Dearden, A. L.; Carsughi, F.; Affronte, M.; et al. Microscopic Spin Hamiltonian of a Cr₈ Antiferromagnetic Ring from Inelastic Neutron Scattering. *Phys. Rev. B* 2003, *67*, 94405.

- (70) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Dover Publications: New York, 1986.
- (71) McWeeny, R. *Spins in Chemistry*; Dover Books on Chemistry Series; Dover Publications: New York, 2004.
- (72) Zare, R. N. Angular momentum; Wiley-Interscience: New York, 2013.
- (73) Chibotaru, L. F. Ab Initio Methodology for Pseudospin Hamiltonians of Anisotropic Magnetic Complexes. In *Advances in Chemical Physics*, 2nd ed., Vol. 153; Rice, S. A.; Dinner, A. R., Eds.; Wiley: New York, 2013; pp 397–519.
- (74) Waldmann, O.; Güdel, H. U. Many-Spin Effects in Inelastic Neutron Scattering and Electron Paramagnetic Resonance of Molecular Nanomagnets. *Phys. Rev. B* 2005, *72*, 94422.
- (75) Sakurai, J. J. Modern Quantum Mechanics, San Fu Tuan, Ed.; Addison-Wesley: Reading, 1994.
- (76) Kleiman, V. D.; Park, H.; Gordon, R. J.; Zare, R. N. A Companion to Angular Momentum; Wiley-Interscience, 1998.
- (77) Scaringe, R. P.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. The Coupled Representation Matrix of the Pair Hamiltonian. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 701–713.
- (78) Atkins, P. W.; Friedman, R. Molecular Quantum Mechanics; 5th ed.; Oxford University Press: Oxford, 2011.
- (79) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, Germany, 2001.
- (80) Parr, R. G.; Yang, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press: New York, 1989.
- (81) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. B 1964, 136, B864.
- (82) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* 1965, 140, A1133.
- (83) Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van Doren, V. E., Van Alseoy, K., Geerlings, P., Eds.; AIP Press: New York, 2001.
- (84) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made

Simple. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.

- (85) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic-Behavior. *Phys. Rev. A* 1988, *38*, 3098–3100.
- (86) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- (87) Becke, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. J. Chem. Phys. 1993, 98, 5648–5652.
- (88) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree--Fock and Local Density-Functional Theories. J. Chem. Phys. 1993, 98, 1372–1377.
- (89) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785– 789.
- (90) Harvey, J. N. DFT Computation of Relative Spin-State Energetics of Transition Metal Compounds. In *Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry I*; Springer, 2004; pp 151–184.
- (91) Sharma, S.; Sivalingam, K.; Neese, F.; Chan, G. K.-L. Low-Energy Spectrum of Iron– Sulfur Clusters Directly from Many-Particle Quantum Mechanics. *Nat. Chem.* 2014, 6, 927–933.
- (92) Kurashige, Y.; Chan, G. K.-L.; Yanai, T. Entangled Quantum Electronic Wavefunctions of the Mn₄CaO₅ Cluster in Photosystem II. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 660–666.
- (93) Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. Orbital Interactions, Electron Delocalization and Spin Coupling in Iron-Sulfur Clusters. *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 199–244.
- (94) Pantazis, D. A.; Orio, M.; Petrenko, T.; Zein, S.; Bill, E.; Lubitz, W.; Messinger, J.; Neese, F. A New Quantum Chemical Approach to the Magnetic Properties of Oligonuclear Transition-Metal Complexes: Application to a Model for the Tetranuclear Manganese Cluster of Photosystem II. *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 5108–5123.
- (95) Illas, F.; Moreira, I. D. R.; de Graaf, C.; Barone, V. Magnetic Coupling in Biradicals, Binuclear Complexes and Wide-Gap Insulators: A Survey of Ab Initio Wave Function and Density Functional Theory Approaches. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265–272.
- (96) Neese, F. Prediction of Molecular Properties and Molecular Spectroscopy with Density Functional Theory: From Fundamental Theory to Exchange-Coupling. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 526–563.

- (97) Brown, G. M.; Chidambaram, R. Dinuclear Copper(II) Acetate Monohydrate: A Redetermination of the Structure by Neutron-Diffraction Analysis. *Acta Crystallogr., Sect. B* 1973, 29, 2393–2403.
- (98) Park, K.; Pederson, M. R.; Hellberg, C. S. Properties of Low-Lying Excited Manifolds in Mn₁₂ Acetate. *Phys. Rev. B* 2004, *69*, 14416.
- (99) Bencini, A.; Totti, F. A Few Comments on the Application of Density Functional Theory to the Calculation of the Magnetic Structure of Oligo-Nuclear Transition Metal Clusters. *J. Chem. Theory Comput.* 2008, *5*, 144–154.
- (100) Malkin, V. G.; Malkina, O. L.; Reviakine, R.; Arbouznikov, A. V.; Kaupp, M.; Schimmelpfennig, B.; Malkin, I.; Helgaker, T.; Ruud, K. *MAG-Respect*, version 2.1, 2007.
- (101) Harriman, J. E. *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*; Academic Press: New York, 1978.
- (102) Pederson, M. R.; Khanna, S. N. Magnetic Anisotropy Barrier for Spin Tunneling in Mn₁₂O₁₂ Molecules. *Phys. Rev. B* 1999, 60, 9566.
- (103) Reviakine, R.; Arbuznikov, A. V; Tremblay, J. C.; Remenyi, C.; Malkina, O. L.; Malkin, V. G.; Kaupp, M. Calculation of Zero-Field Splitting Parameters: Comparison of a Two-Component Noncolinear Spin-Density-Functional Method and a One-Component Perturbational Approach. J. Chem. Phys. 2006, 125.
- (104) van Wüllen, C. Magnetic Anisotropy from Density Functional Calculations. Comparison of Different Approaches: Mn₁₂O₁₂ Acetate as a Test Case. J. Chem. Phys. 2009, 130, 194109.
- (105) Hess, B. A.; Marian, C. M.; Wahlgren, U.; Gropen, O. A Mean-Field Spin-Orbit Method Applicable to Correlated Wavefunctions. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 365–371.
- (106) Schimmelpfennig, B, Ph.D. Thesis, University of Stockholm, 1996.
- (107) Lippard, S. J.; Berg, J. M. Principles of Bioinorganic Chemistry; University Science Books: Mill Valley, CA, 1994.
- (108) Zhang, Y.; Mao, J.; Oldfield, E. ⁵⁷Fe Mössbauer Isomer Shifts of Heme Protein Model Systems: Electronic Structure Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7829–7839.
- (109) Neese, F. Prediction and Interpretation of the ⁵⁷Fe Isomer Shift in Mössbauer Spectra by Density Functional Theory. *Inorg. chim. acta* 2002, *337*, 181–192.
- (110) Bochevarov, A. D.; Friesner, R. A.; Lippard, S. J. The Prediction of Fe Mössbauer

Parameters by the Density Functional Theory: A Benchmark Study. J. Chem. Theory Comput. 2010, 6, 3735–3749.

- (111) Sandala, G. M.; Hopmann, K. H.; Ghosh, A.; Noodleman, L. Calibration of DFT Functionals for the Prediction of Fe Mössbauer Spectral Parameters in Iron-Nitrosyl and Iron-Sulfur Complexes: Accurate Geometries Prove Essential. *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, 3232–3247.
- (112) Jaguar, version 7.8; Schrödinger, LLC; New York, NY, 2011.
- (113) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. Electronic-Structure Calculations on Workstation Computers - the Program System Turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- (114) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, P. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, revision A.02; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (115) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. Hydrogenases. *Chem. Rev.* 2014, *114*, 4081–4148.
- (116) Friedrich, B.; Fritsch, J.; Lenz, O. Oxygen-Tolerant Hydrogenases in Hydrogen-Based Technologies. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22*, 358–364.
- (117) Shafaat, H. S.; Rüdiger, O.; Ogata, H.; Lubitz, W. [NiFe] Hydrogenases: A Common Active Site for Hydrogen Metabolism under Diverse Conditions. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 2013, 1827, 986–1002.
- (118) Parkin, A.; Sargent, F. The Hows and Whys of Aerobic H₂ Metabolism. Curr. Opin. Chem. Biol. 2012, 16, 26–34.
- (119) Shomura, Y.; Yoon, K.-S.; Nishihara, H.; Higuchi, Y. Structural Basis for a [4Fe-3S] Cluster in the Oxygen-Tolerant Membrane-Bound [NiFe]-Hydrogenase. *Nature* 2011,

479, 253–256.

- (120) Fritsch, J.; Scheerer, P.; Frielingsdorf, S.; Kroschinsky, S.; Friedrich, B.; Lenz, O.; Spahn, C. M. T. The Crystal Structure of an Oxygen-Tolerant Hydrogenase Uncovers a Novel Iron-Sulphur Centre. *Nature* **2011**, *479*, 249–252.
- (121) Volbeda, A.; Amara, P.; Darnault, C.; Mouesca, J.-M.; Parkin, A.; Roessler, M. M.; Armstrong, F. A.; Fontecilla-Camps, J. C. X-Ray Crystallographic and Computational Studies of the O₂-Tolerant [NiFe]-Hydrogenase 1 from Escherichia Coli. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012, *109*, 5305–5310.
- (122) Pandelia, M.-E.; Nitschke, W.; Infossi, P.; Giudici-Orticoni, M.-T.; Bill, E.; Lubitz, W. Characterization of a Unique [FeS] Cluster in the Electron Transfer Chain of the Oxygen Tolerant [NiFe] Hydrogenase from Aquifex Aeolicus. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2011, *108*, 6097–6102.
- (123) Lamle, S. E.; Albracht, S. P. J.; Armstrong, F. A. Electrochemical Potential-Step Investigations of the Aerobic Interconversions of [NiFe]-Hydrogenase from Allochromatium Vinosum: Insights into the Puzzling Difference between Unready and Ready Oxidized Inactive States. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 14899–14909.
- (124) Vincent, K. A.; Parkin, A.; Lenz, O.; Albracht, S. P. J.; Fontecilla-Camps, J. C.; Cammack, R.; Friedrich, B.; Armstrong, F. A. Electrochemical Definitions of O₂ Sensitivity and Oxidative Inactivation in Hydrogenases. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 18179–18189.
- (125) Volbeda, A.; Martin, L.; Cavazza, C.; Matho, M.; Faber, B. W.; Roseboom, W.; Albracht, S. P. J.; Garcin, E.; Rousset, M.; Fontecilla-Camps, J. C. Structural Differences between the Ready and Unready Oxidized States of [NiFe] Hydrogenases. *J. Biol. Inorg. Chem.* 2005, *10*, 239–249.
- (126) Ogata, H.; Hirota, S.; Nakahara, A.; Komori, H.; Shibata, N.; Kato, T.; Kano, K.; Higuchi, Y. Activation Process of [NiFe] Hydrogenase Elucidated by High-Resolution X-Ray Analyses: Conversion of the Ready to the Unready State. *Structure* 2005, *13*, 1635–1642.
- (127) Pelmenschikov, V.; Kaupp, M. Redox-Dependent Structural Transformations of the [4Fe-3S] Proximal Cluster in O₂-Tolerant Membrane-Bound [NiFe]-Hydrogenase: A DFT Study. J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11809–11823.
- (128) Pandelia, M.-E.; Bykov, D.; Izsak, R.; Infossi, P.; Giudici-Orticoni, M.-T.; Bill, E.; Neese, F.; Lubitz, W. Electronic Structure of the Unique [4Fe-3S] Cluster in O₂-Tolerant

Hydrogenases Characterized by ⁵⁷Fe Mössbauer and EPR Spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 483–488.

- (129) Mouesca, J.-M.; Amara, P.; Fontecilla-Camps, J. C. Electronic States of the O₂-Tolerant [NiFe] Hydrogenase Proximal Cluster. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2013, *110*, E2538.
- (130) Pandelia, M.-E.; Bykov, D.; Izsak, R.; Infossi, P.; Giudici-Orticoni, M.-T.; Bill, E.; Neese, F.; Lubitz, W. Reply to Mouesca et al.: Electronic Structure of the Proximal [4Fe-3S] Cluster of O₂-Tolerant [NiFe] Hydrogenases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2013, *110*, E2539.
- (131) Papaefthymiou, V.; Girerd, J. J.; Moura, I.; Moura, J. J. G.; Münck, E. Mössbauer Study of D. Gigas Ferredoxin II and Spin-Coupling Model for Fe3S4 Cluster with Valence Delocalization. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 4703–4710.
- (132) Beinert, H.; Holm, R. H.; Münck, E. Iron-Sulfur Clusters: Nature's Modular, Multipurpose Structures. *Science*. **1997**, 277, 653–659.
- (133) Münck, E.; Bominaar, E. L. Mössbauer Spectroscopy of Biological Systems. In *The Rudolf Mössbauer Story*; Springer: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 243–261.
- (134) Amara, P.; Mouesca, J.-M.; Volbeda, A.; Fontecilla-Camps Juan, C. Carbon Monoxide Dehydrogenase Reaction Mechanism: A Likely Case of Abnormal CO₂ Insertion to a Ni–H⁻ Bond. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1868–1878.
- (135) Frielingsdorf, S.; Fritsch, J.; Schmidt, A.; Hammer, M.; Löwenstein, J.; Siebert, E.; Pelmenschikov, V.; Jaenicke, T.; Kalms, J.; Rippers, Y., Lendzian, F.; Zebger, I.; Teutloff, C.; Kaupp, M.; Bittl, R.; Hildebrandt, P.; Friedrich, B.; Lenz, O.; Scheerer, P. Reversible [4Fe-3S] Cluster Morphing in an O₂-Tolerant [NiFe] Hydrogenase. *Nat. Chem. Biol.* 2014, *10*, 378–385.
- (136) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for the Transition Metal Atoms Sc to Hg. J. Chem. Phys. 1985, 82, 270–283.
- (137) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (138) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian-Basis Sets for Atoms Li to Kr. J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571–2577.
- (139) Munzarová, M.; Kaupp, M. A Critical Validation of Density Functional and Coupled-Cluster Approaches for the Calculation of EPR Hyperfine Coupling Constants in Transition Metal Complexes. J. Phys. Chem. A 1999, 103, 9966–9983.
- (140) Munzarová, M.; Kubaček, P.; Kaupp, M. Mechanisms of EPR Hyperfine Coupling in

Transition Metal Complexes. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11900-11913.

- (141) Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M. In NMR Basic Principles and Progress; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1990, Vol. 213, pp 165–262.
- (142) Klamt, A.; Schüürmann, G. COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and Its Gradient. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1993, 1993, 799–805.
- (143) Mouesca, J.-M.; Fontecilla-Camps, J. C.; Amara, P. The Structural Plasticity of the Proximal [4Fe3S] Cluster Is Responsible for the O₂ Tolerance of Membrane-Bound [NiFe] Hydrogenases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2013, *52*, 2002–2006.
- (144) Mouesca, J.-M.; Noodleman, L.; Case, D. A.; Lamotte, B. Spin Densities and Spin Coupling in Iron-Sulfur Clusters: A New Analysis of Hyperfine Coupling Constants. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 4347–4359.
- (145) Johansson, M. P.; Sundholm, D.; Gerfen, G.; Wikström, M. The Spin Distribution in Low-Spin Iron Porphyrins. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11771–11780.
- (146) Roessler, M. M.; Evans, R. M.; Davies, R. A.; Harmer, J.; Armstrong, F. A. EPR Spectroscopic Studies of the Fe-S Clusters in the O₂-Tolerant [NiFe]-Hydrogenase Hyd-1 from Escherichia Coli and Characterization of the Unique [4Fe-3S] Cluster by HYSCORE. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 15581–15594.
- (147) Noodleman, L.; Peng, C. Y.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. Orbital Interactions, Electron Delocalization and Spin Coupling in Iron-Sulfur Clusters. *Coord. Chem. Rev.* 1995, 144, 199–244.
- (148) Mouesca, J.-M.; Chen, J. L.; Noodleman, L.; Bashford, D.; Case, D. A. Density functional/Poisson-Boltzmann Calculations of Redox Potentials for Iron-Sulfur Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11898–11914.
- (149) Teutloff, C.; Löwenstein, J.; Fritsch, J.; Frielingsdorf, S.; Lenz, O.; Lendzian, F.; Bittl,
 R. *The 45th Annual International Meeting of the ESR Spectroscopy Group of the Royal Society of Chemistry*; University of Manchster: U.K., March 25–29, 2012; p P7.
- (150) Rius, G.; Lamotte, B. Single-Crystal ENDOR Study of an Iron-57 Enriched Iron-Sulfur [Fe4S4]3+ Cluster. J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 2464–2469.
- (151) Dilg, A. W. E.; Mincione, G.; Achterhold, K.; Iakovleva, O.; Mentler, M.; Luchinat, C.; Bertini, I.; Parak, F. G. Simultaneous Interpretation of Mössbauer, EPR and ⁵⁷Fe ENDOR Spectra of the [Fe₄S₄] Cluster in the High-Potential Iron Protein I

Ectothiorhodospira Halophila. J. Biol. Inorg. Chem. 1999, 4, 727-741.

- (152) Mouesca, J.-M.; Noodleman, L.; Case, D. A. Analysis of the ⁵⁷Fe Hyperfine Coupling Constants and Spin States in Nitrogenase P-Clusters. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4819–4830.
- (153) Middleton, P.; Dickson, D. P. E.; Johnson, C. E.; Rush, J. D. Interpretation of the Mössbauer Spectra of the Four-Iron Ferredoxin from Bacillus Stearothermophilus. *Eur. J. Biochem.* 1978, 88, 135–141.
- (154) Kent, T. A.; Emptage, M. H.; Merkle, H.; Kennedy, M. C.; Beinert, H.; Münck, E. Mössbauer Studies of Aconitase. Substrate and Inhibitor Binding, Reaction Intermediates, and Hyperfine Interactions of Reduced 3Fe and 4Fe Clusters. J. Biol. Chem. 1985, 260, 6871–6881.
- (155) Werst, M. M.; Kennedy, M. C.; Houseman, A. L.; Beinert, H.; Hoffman, B. M. Characterization of the [4Fe-4S]⁺ Cluster at the Active Site of Aconitase by ⁵⁷Fe, ³³S, and ¹⁴N Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy. *Biochemistry* **1990**, *29*, 10533– 10540.
- (156) Doan, P. E. Combining Steady-State and Dynamic Methods for Determining Absolute Signs of Hyperfine Interactions: Pulsed ENDOR Saturation and Recovery (PESTRE). *J. Magn. Reson.* 2011, 208, 76–86.
- (157) Ribbe, M. W. Insights into the Mechanism of Carbon Monoxide Dehydrogenase at Atomic Resolution. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 8337–8339.
- (158) Lindahl Paul, A. Implications of a Carboxylate-Bound C-Cluster Structure of Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47, 4054–4056.
- (159) Kaim, W.; Schwederski, B. Bioanorganische Chemie: Zur Funktion Chemischer Elemente in Lebensprozessen; B.G. Teubner: Stuttgart, 1991.
- (160) Dobbek, H.; Gremer, L.; Kiefersauer, R.; Huber, R.; Meyer, O. Catalysis at a Dinuclear [CuSMo(=O)OH] Cluster in a CO Dehydrogenase Resolved at 1.1-Å Resolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2002, *99*, 15971–15976.
- (161) Jeoung, J. H.; Dobbek, H. Ni, Fe-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenases. In *Handbook of Metalloproteins*, Messerschmidt, A.; Huber, R.; Poulos, T. L.; Wieghardt, K., Eds.; John Wiley and Sons, New York, NY, 2007.
- (162) Dobbek, H.; Svetlitchnyi, V.; Gremer, L.; Huber, R.; Meyer, O. Crystal Structure of a Carbon Monoxide Dehydrogenase Reveals a [Ni-4Fe-5S] Cluster. *Science* 2001, 293, 1281–1285.
- (163) Lindahl, P. A. The Ni-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase Family: Light at the

End of the Tunnel? Biochemistry 2002, 41, 2097–2105.

- (164) Drennan, C. L.; Heo, J.; Sintchak, M. D.; Schreiter, E.; Ludden, P. W. Life on Carbon Monoxide: X-Ray Structure of Rhodospirillum Rubrum Ni-Fe-S Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2001, *98*, 11973–11978.
- (165) Jeoung, J.-H.; Dobbek, H. Carbon Dioxide Activation at the Ni,Fe-Cluster of Anaerobic Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Science* 2007, *318*, 1461–1464.
- (166) Fesseler, J.; Jeoung, J.-H.; Dobbek, H. How the [NiFe₄S₄] Cluster of CO Dehydrogenase Activates CO₂ and NCO⁻. Angew. Chemie Int. Ed. 2015, 54, 8560–8564.
- (167) Jeoung, J.-H.; Dobbek, H. Structural Basis of Cyanide Inhibition of Ni, Fe-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 9922–9923.
- (168) Kung, Y.; Doukov, T. I.; Seravalli, J.; Ragsdale, S. W.; Drennan, C. L. Crystallographic Snapshots of Cyanide- and Water-Bound C-Clusters from Bifunctional Carbon Monoxide Dehydrogenase/Acetyl-CoA Synthase. *Biochemistry* 2009, 48, 7432–7440.
- (169) Jeoung, J.-H.; Dobbek, H. *n*-Butyl Isocyanide Oxidation at the [NiFe₄S₄OH_x] Cluster of CO Dehydrogenase. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2012**, *17*, 167–173.
- (170) Gong, W.; Hao, B.; Wei, Z.; Ferguson Jr., D. J.; Tallant, T.; Krzycki, J. A.; Chan, M. K. Structure of the α₂ε₂ Ni-Dependent CO Dehydrogenase Component of the Methanosarcina Barkeri Acetyl-CoA Decarbonylase/Synthase Complex. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 9558–9563.
- (171) Hu, Z. G.; Spangler, N. J.; Anderson, M. E.; Xia, J. Q.; Ludden, P. W.; Lindahl, P. A.; Münck, E. Nature of the C-Cluster in Ni-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenases. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 830–845.
- (172) DeRose, V. J.; Telser, J.; Anderson, M. E.; Lindahl, P. A.; Hoffman, B. M. A Multinuclear ENDOR Study of the C-Cluster in CO Dehydrogenase from Clostridium Thermoaceticum: Evidence for H_xO and Histidine Coordination to the [Fe₄S₄] Center. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 8767–8776.
- (173) Ciaccafava, A.; Tombolelli, D.; Domnik, L.; Fesseler, J.; Jeoung, J.-H.; Dobbek, H.; Mroginski, M. A.; Zebger, I.; Hildebrandt, P. When the Inhibitor Tells More than the Substrate: The Cyanide-Bound State of a Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Chem. Sci.* 2016, 7, 3162–3171.
- (174) Lindahl, P. A.; Ragsdale, S. W.; Münck, E. Mössbauer Study of CO Dehydrogenase from Clostridium Thermoaceticum *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 3880–3888.

- (175) Anderson, M. E.; Derose, V. J.; Hoffman, B. M.; Lindahl, P. A. Identification of a Cyanide Binding-Site in CO Dehydrogenase from Clostridium-Thermoaceticum Using EPR and ENDOR Spectroscopies. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 12204–12205.
- (176) Xie, H.-J.; Cao, Z.-X. Computational Characterization of Reactive Intermediates of Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Chinese J. Struct. Chem.* 2009, 28, 1525–1532.
- (177) Volbeda, A.; Fontecilla-Camps, J. C. Structural Bases for the Catalytic Mechanism of Ni-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenases. *Dalt. Trans.* 2005, 3443–3450.
- (178) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. J. Chem. Phys. 2010, 132, 154104.
- (179) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305.
- (180) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Ohm, H.; Haser, M.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis-Sets to Approximate Coulomb Potentials. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–289.
- (181) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. Auxiliary Basis Sets for Main Row Atoms and Transition Metals and Their Use to Approximate Coulomb Potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- (182) Siegbahn, P. E. M. The Effect of Backbone Constraints: The Case of Water Oxidation by the Oxygen-Evolving Complex in PSII. *ChemPhysChem* 2011, *12*, 3274–3280.
- (183) Noodleman, L.; Lovell, T.; Liu, T. Q.; Himo, F.; Torres, R. A. Insights into Properties and Energetics of Iron-Sulfur Proteins from Simple Clusters to Nitrogenase. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2002, *6*, 259–273.
- (184) Ragsdale, S. W.; Kumar, M. Nickel-Containing Carbon Monoxide Dehydrogenase/acetyl-CoA Synthase. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2515–2539.
- (185) Qiu, D.; Kumar, M.; Ragsdale, S. W.; Spiro, T. G. Raman and Infrared Spectroscopy of Cyanide-Inhibited CO Dehydrogenase/Acetyl-CoA Synthase from Clostridium Thermoaceticum: Evidence for Bimetallic Enzymic CO Oxidation. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11134.
- (186) Lindahl, P. A. Implications of a Carboxylate-Bound C-Cluster Structure of Carbon Monoxide Dehydrogenase. *Angew. Chemie, Int. Ed.* 2008, 47, 4054–4056.
- (187) Ha, S.-W.; Korbas, M.; Klepsch, M.; Meyer-Klaucke, W.; Meyer, O.; Svetlitchnyi, V. Interaction of Potassium Cyanide with the [Ni-4Fe-5S] Active Site Cluster of CO

Dehydrogenase from Carboxydothermus Hydrogenoformans. J. Biol. Chem. 2007, 282, 10639–10646.

- (188) Ensign, S. A.; Bonam, D.; Ludden, P. W. Nickel Is Required for the Transfer of Electrons from Carbon-Monoxide to the Iron Sulfur Center(s) of Carbon-Monoxide Dehydrogenase from Rhodospirillum-Rubrum. *Biochemistry* **1989**, *28*, 4968–4973.
- (189) Ensign, S. A.; Hyman, M. R.; Ludden, P. W. Nickel-Specific, Slow-Binding Inhibition of Carbon-Monoxide Dehydrogenase from Rhodospirillum-Rubrum by Cyanide. *Biochemistry* 1989, 28, 4973–4979.
- (190) Kung, Y.; Drennan, C. L. A Role for Nickel-Iron Cofactors in Biological Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Utilization. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2011, 15, 276–283.
- (191) McConnell, H. M.; McLean, A. D.; Reilly, C. A. Analysis of Spin-Spin Multiplets in Nuclear Magnetic Resonance Spectra. J. Chem. Phys. 1955, 23, 1152–1159.
- (192) Wilson Jr, E. B. Analysis of Spin-Spin Interaction in the Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Symmetrical Molecules. J. Chem. Phys. 1957, 27, 60–68.
- (193) Carrington, A. A.; McLachlan, A. D. Introduction to magnetic resonance; Harper and Row: New York, 1967.
- (194) Günther, H. NMR Spectroscopy, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1995.
- (195) Schnalle, R.; Schnack, J. Numerically Exact and Approximate Determination of Energy Eigenvalues for Antiferromagnetic Molecules Using Irreducible Tensor Operators and General Point-Group Symmetries. *Phys. Rev. B* 2009, *79*, 104419.
- (196) Schnalle, R.; Schnack, J. Calculating the Energy Spectra of Magnetic Molecules: Application of Real-and Spin-Space Symmetries. *Int. Rev. Phys. Chem.* 2010, 29, 403– 452.
- (197) Waldmann, O.; Güdel, H. U.; Kelly, T. L.; Thompson, L. K. The Mixed-Valent Manganese [3 × 3] Grid [Mn(III)₄Mn(II)₅(2poap-2H)₆](ClO₄)·10H₂O, a Mesoscopic Spin-¹/₂ Cluster. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 3295–3300.
- (198) Glaser, T.; Heidemeier, M.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Stammler, A.; Fröhlich, R.;
 Bill, E.; Schnack, J. Exchange Interactions and Zero-Field Splittings in C₃-Symmetric Mn^{III}₆Fe^{III}: Using Molecular Recognition for the Construction of a Series of High Spin Complexes Based on the Triplesalen Ligand. *Inorg. Chem.* 2008, *48*, 607–620.
- (199) Tidmarsh, I. S.; Batchelor, L. J.; Scales, E.; Laye, R. H.; Sorace, L.; Caneschi, A.; Schnack, J.; McInnes, E. J. L. Tri-, Tetra-and Octa-Metallic Vanadium(III) Clusters from
New, Simple Starting Materials: Interplay of Exchange and Anisotropy Effects. *Dalt. Trans.* **2009**, 9402–9409.

- (200) Klemm, R. A.; Efremov, D. V. Single-Ion and Exchange Anisotropy Effects and Multiferroic Behavior in High-Symmetry Tetramer Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 184410.
- (201) Liu, J.; Hill, S. Magnetization Quantum Tunneling and Improper Rotational Symmetry. *Polyhedron* 2013, 66, 147–152.
- (202) Bethe, H. Termaufspaltung in Kristallen. Ann. Phys. 1929, 395, 133-208.
- (203) Altmann, S. L.; Herzig, P. Point-Group Theory Tables; Oxford, 1994.
- (204) Raghu, C.; Rudra, I.; Sen, D.; Ramasesha, S. Properties of Low-Lying States in Some High-Nuclearity Mn, Fe, and V Clusters: Exact Studies of Heisenberg Models. *Phys. Rev. B* 2001, 64, 064419.
- (205) Atkinson, J. H.; Inglis, R.; del Barco, E.; Brechin, E. K. Three-Leaf Quantum Interference Clovers in a Trigonal Single-Molecule Magnet. *Phys. Rev. Lett.* 2014, *113*, 87201.
- (206) Sorace, L.; Boulon, M.-E.; Totaro, P.; Cornia, A.; Fernandes-Soares, J.; Sessoli, R. Origin and Spectroscopic Determination of Trigonal Anisotropy in a Heteronuclear Single-Molecule Magnet. *Phys. Rev. B* 2013, *88*, 104407.
- (207) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Nakano, M.; Hill, S.; del Barco, E.; Hendrickson, D. N. Single-Molecule-Magnet Behavior and Spin Changes Affected by Crystal Packing Effects. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8610–8612.
- (208) Feng, P. L.; Koo, C.; Henderson, J. J.; Manning, P.; Nakano, M.; del Barco, E.; Hill, S.; Hendrickson, D. N. Nanomodulation of Molecular Nanomagnets. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3480–3492.
- (209) Hill, S. Magnetization Tunneling in High-Symmetry Mn₁₂ Single-Molecule Magnets. *Polyhedron* 2013, 64, 128–135.
- (210) Liu, J.; del Barco, E.; Hill, S. In *Molecular Magnets*; Bartolomé, J.; Luis, F.; Fernández, J. F., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 77–110.
- (211) Inglis, R.; Taylor, S. M.; Jones, L. F.; Papaefstathiou, G. S.; Perlepes, S. P.; Datta, S.;
 Hill, S.; Wernsdorfer, W.; Brechin, E. K. Twisting, Bending, Stretching: Strategies for
 Making Ferromagnetic [Mn^{III}₃] Triangles. *Dalt. Trans.* 2009, 9157–9168.
- (212) Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic

Molecular Clusters. Science. 1999, 284, 133-135.

- (213) Adams, S. T.; da Silva Neto, E. H.; Datta, S.; Ware, J. F.; Lampropoulos, C.; Christou, G.; Myaesoedov, Y.; Zeldov, E.; Friedman, J. R. Geometric-Phase Interference in a Mn₁₂ Single-Molecule Magnet with Fourfold Rotational Symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 2013, *110*, 87205.
- (214) Hill, S.; Datta, S.; Liu, J.; Inglis, R.; Milios, C. J.; Feng, P. L.; Henderson, J. J.; del Barco, E.; Brechin, E. K.; Hendrickson, D. N. Magnetic Quantum Tunneling: Insights from Simple Molecule-Based Magnets. *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 4693–4707.
- (215) Wilson, A.; Lawrence, J.; Yang, E. C.; Nakano, M.; Hendrickson, D. N.; Hill, S. Magnetization Tunneling in High-Symmetry Single-Molecule Magnets: Limitations of the Giant Spin Approximation. *Phys. Rev. B* 2006, 74, 140403.
- (216) Liu, J.; Del Barco, E.; Hill, S. Quantum Tunneling of Magnetization in Trigonal Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. B* 2012, *85*, 12406.
- (217) Varshalovich, D. A.; Moskalev, A. N.; Khersonskii, V. K. Quantum Theory of Angular Momentum; World Scientific: Singapore, 1988.
- (218) Regnault, N.; Jolicoeur, T.; Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Verdaguer, M. Exchange Coupling in the Magnetic Molecular Cluster Mn₁₂Ac. *Phys. Rev. B* 2002, *66*, 54409.
- (219) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. High-Nuclearity Magnetic Clusters: Generalized Spin Hamiltonian and Its Use for the Calculation of the Energy Levels, Bulk Magnetic Properties, and Inelastic Neutron Scattering Spectra. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081–6088.
- (220) Thompson, W. J. Angular Momentum; Wiley, Hoboken, 2008.
- (221) Bruno, P. Berry Phase, Topology, and Degeneracies in Quantum Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 117208.
- (222) Li, F.; Garg, A. Numerical Search for Diabolical Points in the Energy Spectrum of the Single-Molecule Magnet Fe₈. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 132401.
- (223) Berry, M. V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes. Proc. R. Soc. London A 1984, 392,45–57.
- (224) Ramsey, C. M.; Del Barco, E.; Hill, S.; Shah, S. J.; Beedle, C. C.; Hendrickson, D. N. Quantum Interference of Tunnel Trajectories between States of Different Spin Length in a Dimeric Molecular Nanomagnet. *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 277–281.
- (225) Rudowicz, C.; Chung, C. Y. The Generalization of the Extended Stevens Operators to

Higher Ranks and Spins, and a Systematic Review of the Tables of the Tensor Operators and Their Matrix Elements. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 5825.

- (226) Tancini, E.; Rodriguez-Douton, M. J.; Sorace, L.; Barra, A.-L.; Sessoli, R.; Cornia, A. Slow Magnetic Relaxation from Hard-Axis Metal Ions in Tetranuclear Single-Molecule Magnets. *Chem. Eur. J.* 2010, *16*, 10482–10493.
- (227) Maurice, R.; de Graaf, C.; Guihéry, N. Magnetostructural Relations from a Combined Ab Initio and Ligand Field Analysis for the Nonintuitive Zero-Field Splitting in Mn(III) Complexes. J. Chem. Phys. 2010, 133, 84307.
- (228) Atanasov, M; Ganyushin, D.; Pantazis, D. A.; Sivalingam, K.; Neese, F.; Detailed Ab Initio First-Principles Study of the Magnetic Anisotropy in a Family of Trigonal Pyramidal Iron(II) Pyrrolide Complexes *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 7460–7477.
- (229) Hulliger, J. Ph.D. Thesis, University of Zürich, Zürich, Switzerland, 1984.
- (230) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. Negative *g* Factors, Berry Phases, and Magnetic Properties of Complexes. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 246403.
- (231) Chibotaru, L. F.; Ceulemans, A.; Bolvin, H. Unique Definition of the Zeeman-Splitting g Tensor of a Kramers Doublet. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 33003.
- (232) Pryce, M. H. L. Sign of g in Magnetic Resonance, and the Sign of the Quadrupole Moment of Np²³⁷. *Phys. Rev. Lett.* **1959**, *3*, 375.
- (233) Bencini, A.; Gatteschi, D. The Effect of the Local Zero Field Splitting of the Nickel(II) Ion on the EPR Spectra of Exchange Coupled Copper (II) (S = 1/2)-Nickel(II) (S = 1) Pairs. *Mol. Phys.* **1985**, *54*, 969–977.
- (234) de Oliveira, F.; Bominaar, E. L.; Hirst, J.; Fee, J. A.; Münck, E. Antisymmetric Exchange in [2Fe–2S]¹⁺ Clusters: EPR of the Rieske Protein from Thermus Thermophilus at pH 14. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 5338–5339.
- (235) Cox, N.; Rapatskiy, L.; Su, J.-H.; Pantazis, D. A.; Sugiura, M.; Kulik, L.; Dorlet, P.; Rutherford, A. W.; Neese, F.; Boussac, A.; et al. Effect of Ca²⁺/Sr²⁺ Substitution on the Electronic Structure of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II: A Combined Multifrequency EPR, ⁵⁵Mn-ENDOR, and DFT Study of the S₂ State. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133*, 3635–3648.
- (236) Su, J.-H.; Cox, N.; Ames, W.; Pantazis, D. A.; Rapatskiy, L.; Lohmiller, T.; Kulik, L. V; Dorlet, P.; Rutherford, A. W.; Neese, F.; et al. The Electronic Structures of the S₂ States of the Oxygen-Evolving Complexes of Photosystem II in Plants and Cyanobacteria in the Presence and Absence of Methanol. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 2011, 1807,

829-840.

- (237) Koster, G. F.; Dimmock, J. O.; Wheeler, R. G.; Statz, H. *Properties of the 32 Point Groups*; MIT Press: Cambridge, MA, 1963.
- (238) Piligkos, S.; Weihe, H.; Bill, E.; Neese, F.; El Mkami, H.; Smith, G. M.; Collison, D.; Rajaraman, G.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P.; et al. EPR Spectroscopy of a Family of Cr^{III}₇M^{II} (M= Cd, Zn, Mn, Ni) "Wheels": Studies of Isostructural Compounds with Different Spin Ground States. *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 3152–3167.
- (239) Larson, E.; Haddy, A.; Kirk, M. L.; Sands, R. H.; Hatfield, W. E.; Pecoraro, V. L. Asymmetric Mixed-Valent Complex {[Mn(2-OH-3,5-Cl₂-SALPN)]₂(THF)}ClO₄ Shows a Temperature-Dependent Interconversion between g = 2 Multiline and Low-Field EPR Signals. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6263–6265.
- (240) Orio, M.; Pantazis, D. A.; Petrenko, T.; Neese, F. Magnetic and Spectroscopic Properties of Mixed Valence Manganese(III,IV) Dimers: A Systematic Study Using Broken Symmetry Density Functional Theory. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 7251–7260.
- (241) Diril, H.; Chang, H. R.; Nilges, M. J.; Zhang, X.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J.; Isied, S. S.; Hendrickson, D. N. Simulation Strategies for Unusual EPR Spectra of Binuclear Mixed-Valence Manganese Complexes: Synthesis, Properties, and X-Ray Structures of the Mn^{II}Mn^{III} Complexes [Mn₂(bpmp)(μ-OAc)₂](ClO₄)₂·H₂O and [Mn₂(bcmp)(μ-OAc)₂](ClO₄)₂·CH₂Cl₂. J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 5102–5114.
- (242) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. Ab Initio Calculation of Anisotropic Magnetic Properties of Complexes. I. Unique Definition of Pseudospin Hamiltonians and Their Derivation. J. Chem. Phys. 2012, 137, 64112.
- (243) Mialane, P.; Duboc, C.; Marrot, J.; Rivière, E.; Dolbecq, A.; Sécheresse, F. Structural and Magnetic Properties of Mn^{III} and Cu^{II} Tetranuclear Azido Polyoxometalate Complexes: Multifrequency High-Field EPR Spectroscopy of Cu4 Clusters with S = 1 and S = 2 Ground States. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1950–1959.
- (244) Blanchard, S.; Blondin, G.; Rivière, E.; Nierlich, M.; Girerd, J.-J. X-and Q-Band EPR Studies of the Dinuclear Mn(II) Complex $[(Bpmp)Mn_2(\mu-OAc)_2]^+$. Determination of the Spin Parameters for the S = 1 and S = 2 Spin States. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4568–4578.
- (245) Morsing, T. J.; Weihe, H.; Bendix, J. Probing Effective Hamiltonian Operators by Single-Crystal EPR: A Case Study Using Dinuclear Cr(III) Complexes. *Inorg. Chem.* 2016, 55, 1453–1460.
- (246) Schinzel, S. Ph.D. thesis. Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg,

Germany, 2009.

- (247) Del Barco, E.; Kent, A. D.; Rumberger, E. M.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. Symmetry of Magnetic Quantum Tunneling in Single Molecule Magnet Mn₁₂-Acetate. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 47203.
- (248) Wernsdorfer, W.; Murugesu, M.; Christou, G. Resonant Tunneling in Truly Axial Symmetry Mn₁₂ Single-Molecule Magnets: Sharp Crossover between Thermally Assisted and Pure Quantum Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 57208.
- (249) Suzuki, Y.; Sarachik, M. P.; Chudnovsky, E. M.; McHugh, S.; Gonzalez-Rubio, R.; Avraham, N.; Myasoedov, Y.; Zeldov, E.; Shtrikman, H.; Chakov, N. E.; Christou, G. Propagation of Avalanches in Mn₁₂-Acetate: Magnetic Deflagration. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 147201.
- (250) Hernández-Mínguez, A.; Hernandez, J. M.; Macia, F.; García-Santiago, A.; Tejada, J.; Santos, P. V. Quantum Magnetic Deflagration in Mn₁₂ Acetate. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 95, 217205.
- (251) Decelle, W.; Vanacken, J.; Moshchalkov, V. V; Tejada, J.; Hernández, J. M.; Macia, F. Propagation of Magnetic Avalanches in Mn₁₂Ac at High Field Sweep Rates. *Phys. Rev. Lett.* 2009, *102*, 27203.
- (252) Schnack, J.; Ummethum, J. Advanced Quantum Methods for the Largest Magnetic Molecules. *Polyhedron* 2013, 66, 28–33.
- (253) Chaboussant, G.; Sieber, A.; Ochsenbein, S.; Güdel, H.-U.; Murrie, M.; Honecker, A.; Fukushima, N.; Normand, B. Exchange Interactions and High-Energy Spin States in Mn₁₂-Acetate. *Phys. Rev. B* 2004, *70*, 104422.
- (254) Boukhvalov, D. W.; Lichtenstein, A. I.; Dobrovitski, V. V; Katsnelson, M. I.; Harmon, B. N.; Mazurenko, V. V; Anisimov, V. I. Effect of Local Coulomb Interactions on the Electronic Structure and Exchange Interactions in Mn₁₂ Magnetic Molecules. *Phys. Rev.* B 2002, 65, 184435.
- (255) Honecker, A.; Fukushima, N.; Normand, B.; Chaboussant, G.; Güdel, H.-U. Exchange Constants and Spin Dynamics in Mn₁₂-Acetate. *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 290, 966– 969.
- (256) Hennion, M.; Pardi, L.; Mirebeau, I.; Suard, E.; Sessoli, R.; Caneschi, A. Neutron Study of Mesoscopic Magnetic Clusters: Mn₁₂O₁₂. *Phys. Rev. B* 1997, *56*, 8819.
- (257) Mazurenko, V. V; Kvashnin, Y. O.; Jin, F.; De Raedt, H. A.; Lichtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I. First-Principles Modeling of Magnetic Excitations in Mn₁₂. *Phys. Rev.*

B 2014, 89, 214422.

- (258) Hanebaum, O.; Schnack, J. Thermodynamic Observables of Mn₁₂-Acetate Calculated for the Full Spin Hamiltonian. *Phys. Rev. B* 2015, *92*, 64424.
- (259) Park, K.; Baruah, T.; Bernstein, N.; Pederson, M. R. Second-Order Transverse Magnetic Anisotropy Induced by Disorder in the Single-Molecule Magnet Mn₁₂. *Phys. Rev. B* 2004, 69, 144426.
- (260) Cornia, A.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; Barra, A. L.; Daiguebonne, C. Origin of Second-Order Transverse Magnetic Anisotropy in Mn₁₂-Acetate. *Phys. Rev. Lett.* 2002, *89*, 257201.
- (261) Raghunathan, R.; Ramasesha, S.; Sen, D. Theoretical Approach for Computing Magnetic Anisotropy in Single Molecule Magnets. *Phys. Rev. B* 2008, 78, 104408.
- (262) Lampropoulos, C.; Murugesu, M.; Harter, A. G.; Wernsdofer, W.; Hill, S.; Dalal, N. S.; Reyes, A. P.; Kuhns, P. L.; Abboud, K. A.; Christou, G. Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Characterization of [Mn₁₂O₁₂(O₂CCH₂Bu^t)₁₆(MeOH)₄]·MeOH, a Mn₁₂ Single-Molecule Magnet with True Axial Symmetry. *Inorg. Chem.* 2012, *52*, 258–272.
- (263) Katsnelson, M. I.; Dobrovitski, V. V; Harmon, B. N. Many-Spin Interactions and Spin Excitations in Mn₁₂. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6919.
- (264) Katsnelson, M. I.; Dobrovitski, V. V; Harmon, B. N. Many-Spin Model and the Spin Hamiltonian of Mn₁₂ Clusters. J. Appl. Phys. **1999**, 85, 4533–4535.
- (265) De Raedt, H. A.; Hams, A. H.; Dobrovitski, V. V; Al-Saqer, M.; Katsnelson, M. I.; Harmon, B. N. Many-Spin Effects and Tunneling Splittings in Mn₁₂ Magnetic Molecules. J. Magn. Magn. Mater. 2002, 246, 392–398.
- (266) Hartmann-Boutron, F.; Politi, P.; Villain, J. Tunneling and Magnetic Relaxation in Mesoscopic Molecules. *Int. J. Mod. Phys. B* 1996, *10*, 2577–2637.
- (267) Waldmann, O.; Bircher, R.; Carver, G.; Sieber, A.; Güdel, H. U.; Mutka, H. Exchange-Coupling Constants, Spin Density Map, and *Q* Dependence of the Inelastic Neutron Scattering Intensity in Single-Molecule Magnets. *Phys. Rev. B* 2007, 75, 174438.
- (268) Foguet-Albiol, D.; O'Brien, T. A.; Wernsdorfer, W.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J.; Abboud, K. A.; Christou, G. DFT Computational Rationalization of an Unusual Spin Ground State in an Mn₁₂ Single-Molecule Magnet with a Low-Symmetry Loop Structure. *Angew. Chemie* 2005, *117*, 919–923.

- (269) Schraut, J.; Kaupp, M. On Ammonia Binding to the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II: A Quantum Chemical Study. *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 7300–7308.
- (270) Zartilas, S.; Papatriantafyllopoulou, C.; Stamatatos, T. C.; Nastopoulos, V.; Cremades, E.; Ruiz, E.; Christou, G.; Lampropoulos, C.; Tasiopoulos, A. J. A Mn^{II}₆Mn^{III}₆ Single-Strand Molecular Wheel with a Reuleaux Triangular Topology: Synthesis, Structure, Magnetism, and DFT Studies. *Inorg. Chem.* 2013, *52*, 12070–12079.
- (271) Kortus, J.; Hellberg, C. S.; Pederson, M. R. Hamiltonian of the V₁₅ Spin System from First-Principles Density-Functional Calculations. *Phys. Rev. Lett.* 2001, *86*, 3400.
- (272) Schinzel, S.; Schraut, J.; Arbuznikov, A. V; Siegbahn, P. E. M.; Kaupp, M. Density Functional Calculations of ⁵⁵Mn, ¹⁴N and ¹³C Electron Paramagnetic Resonance Parameters Support an Energetically Feasible Model System for the S₂ State of the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10424–10438.
- (273) Cano, J.; Costa, R.; Alvarez, S.; Ruiz, E. Theoretical Study of the Magnetic Properties of an Mn₁₂ Single-Molecule Magnet with a Loop Structure: The Role of the Next-Nearest Neighbor Interactions. J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, 782–788.
- (274) Duboc, C.; Ganyushin, D.; Sivalingam, K.; Collomb, M.-N.; Neese, F. Systematic Theoretical Study of the Zero-Field Splitting in Coordination Complexes of Mn (III). Density Functional Theory versus Multireference Wave Function Approaches. J. Phys. Chem. A 2010, 114, 10750–10758.
- (275) Retegan, M.; Collomb, M.-N.; Neese, F.; Duboc, C. A Combined High-Field EPR and Quantum Chemical Study on a Weakly Ferromagnetically Coupled Dinuclear Mn (Iii) Complex. A Complete Analysis of the EPR Spectrum beyond the Strong Coupling Limit. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 223–234.
- (276) Pederson, M. R.; Bernstein, N.; Kortus, J. Fourth-Order Magnetic Anisotropy and Tunnel Splittings in Mn₁₂ from Spin-Orbit-Vibron Interactions. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89, 97202.
- (277) Jaklič, J.; Prelovšek, P. Lanczos Method for the Calculation of Finite-Temperature Quantities in Correlated Systems. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5065.
- (278) Jaklič, J.; Prelovšek, P. Finite-Temperature Properties of Doped Antiferromagnets. *Adv. Phys.* **2000**, *49*, 1–92.
- (279) Schnack, J.; Wendland, O. Properties of Highly Frustrated Magnetic Molecules Studied by the Finite-Temperature Lanczos Method. *Eur. Phys. J. B* **2010**, *78*, 535–541.
- (280) Schnack, J.; Heesing, C. Application of the Finite-Temperature Lanczos Method for the

Evaluation of Magnetocaloric Properties of Large Magnetic Molecules. *Eur. Phys. J. B* **2013**, *86*, 1–7.

- (281) Hanebaum, O.; Schnack, J. Advanced Finite-Temperature Lanczos Method for Anisotropic Spin Systems. *Eur. Phys. J. B* **2014**, *87*, 1–7.
- (282) Schnack, J. Magnetic Response of Magnetic Molecules with Non-Collinear Local *D*-Tensors. *Condens. Matter Phys.* **2009**, *12*.
- (283) Marshall, W.; Lovesey, S. W. *Theory of thermal neutron scattering*; Clarendon Press: Oxford, 1971.
- (284) Waldmann, O. Q Dependence of the Inelastic Neutron Scattering Cross Section for Molecular Spin Clusters with High Molecular Symmetry. Phys. Rev. B 2003, 68, 174406.
- (285) Hill, S.; Anderson, N.; Wilson, A.; Takahashi, S.; Petukhov, K.; Chakov, N. E.; Murugesu, M.; North, J. M.; Del Barco, E.; Kent, A. D.; et al. A Comparison between High-Symmetry Mn₁₂ Single-Molecule Magnets in Different Ligand/solvent Environments. *Polyhedron* 2005, *24*, 2284–2292.
- (286) Bircher, R.; Chaboussant, G.; Sieber, A.; Güdel, H. U.; Mutka, H. Transverse Magnetic Anisotropy in Mn₁₂ Acetate: Direct Determination by Inelastic Neutron Scattering. *Phys. Rev. B* 2004, *70*, 212413.
- (287) Mirebeau, I.; Hennion, M.; Casalta, H.; Andres, H.; Güdel, H. U.; Irodova, A. V; Caneschi, A. Low-Energy Magnetic Excitations of the Mn₁₂-Acetate Spin Cluster Observed by Neutron Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 628.
- (288) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. High-Frequency EPR Spectra of a Molecular Nanomagnet: Understanding Quantum Tunneling of the Magnetization. *Phys. Rev. B* 1997, 56, 8192.
- (289) Bencini, A.; Ciofini, I.; Uytterhoeven, M. G. Angular Overlap Calculations of the Spin Hamiltonian Parameters of Transition Metal Ions in Low Symmetry Environments. High Spin Iron(II), Iron(III) and Manganese(III). *Inorganica Chim. Acta* **1998**, *274*, 90–101.
- (290) Zvezdin, A. K.; Lubashevskii, I. A.; Levitin, R. Z.; Platonov, V. V.; Tatsenko, O. M. Phase Transitions in Megagauss Magnetic Fields. *Physics-Uspekhi* **1998**, *41*, 1037–1042.
- (291) Gatteschi, D.; Sessoli, R., In *Magnetism: Molecules to Materials III*; Miller, J. S.; Drillon, M., Eds., Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- (292) Schnack, J.; Luban, M. Rotational Modes in Molecular Magnets with Antiferromagnetic

Heisenberg Exchange. Phys. Rev. B 2000, 63, 14418.

- (293) Luban, M. New Issues in Zero Dimensions: Magnetic Molecules. J. Magn. Magn. Mater.
 2004, 272, E635–E641.
- (294) Furukawa, Y.; Watanabe, K.; Kumagai, K.; Borsa, F.; Gatteschi, D. Magnetic Structure and Spin Dynamics of the Ground State of the Molecular Cluster Mn₁₂O₁₂ Acetate Studied by ⁵⁵Mn NMR. *Phys. Rev. B* 2001, *64*, 104401.
- (295) Quddusi, H. M.; Liu, J.; Singh, S.; Heroux, K. J.; Del Barco, E.; Hill, S.; Hendrickson, D. N. Asymmetric Berry-Phase Interference Patterns in a Single-Molecule Magnet. *Phys. Rev. Lett.* 2011, *106*, 227201.
- (296) Zlatar, M.; Gruden, M.; Vassilyeva, O. Y.; Buvaylo, E. A.; Ponomarev, A. N.; Zvyagin, S. A.; Wosnitza, J.; Krzystek, J.; Garcia-Fernandez, P.; Duboc, C. Origin of the Zero-Field Splitting in Mononuclear Octahedral Mn^{IV} Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Investigation. *Inorg. Chem.* 2016.

Theoretische Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften biologischer und synthetischer molekularer Spincluster