

Kompleksni spojevi kao molekulski magneti

Eberhardt, Antonio

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:764997>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Antonio Eberhardt

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Kompleksni spojevi kao molekularni magneti

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

27. srpanj 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

22. rujan 2017.

Mentor rada: Prof. dr. sc. Marina Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VI
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. MAGNETSKA SVOJSTVA MATERIJALA	3
2.1. Tipovi magnetizma.....	3
2.1.1. Feromagnetizam, antiiferomagnetizam, ferimagnetizam.....	3
2.2. Magnetska histereza i koercitivnost	7
2.3. Jednomolekulski magneti	9
§ 3. PRIMJERI KOMPLEKSNIH SPOJEVA KAO JEDNOMOLEKUSKIH MAGNETA.....	13
3.1. Sinteza jednomolekulskih magneta	13
3.2. $[\text{Mn}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13
3.3. $[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{bmh})_2(\text{msh})_4\text{Cl}_2]$	15
3.4. $[(\text{CuL})_2\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	16
3.5. $[\text{Fe}_{12}\text{Sm}_4(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{PhCO}_2)_{24}]$	17
§ 4. MJERNI UREĐAJI.....	19
4.1. SQUID magnetometar	19
§ 5. BUDUĆE PRIMJENE.....	22
5.1. Pohrana informacija	22
5.2. Kvantna računala.....	23
§ 6. LITERATURNI IZVORI.....	XXIV

§ Sažetak

Jednomolekulski magneti su kompleksni spojevi elemenata d i f bloka koji se po svojim svojstvima bitno razlikuju od tradicionalnih magneta. Njihova magnetska svojstva su posljedica velike magnetske anizotropije koja potječe od velike vrijednosti spina osnovnog stanja i razlike u energiji između različitih spinskih stanja. Ispod određene temperature, nazvane temperaturom kočenja pokazuju magnetsku histerezu. Prvi sintetizirani jednomolekulski magnet bio je $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ nakon kojeg su sintetizirani brojni kompleksi s većim brojem Mn iona u jezgri, ali lošijih svojstva od Mn_{12} . Nakon toga sintetizirani su i brojni kompleksi s metalima f bloka, lantanoidima. Istraživanja su pokazala da lantanoidni kompleksi imaju veću anizotropiju od onih s metalima d-bloka, pa je slijedeći korak u istraživanjima bila sinteza miješanih kompleksnih spojeva s elementima 3d i 4f bloka. Jednomolekulski magneti osim što pokazuju krivulju histereze na nižoj temperaturi od klasičnih magneta pokazuju i efekt kvantnog tuneliranja. Strukturne formule jednomolekulskih magneta relativno su velike i često sadrže preko 80 metalnih iona, što njihovu sintezu čini dosta zahtjevnom. Sintetski postupci se baziraju na povezivanju manjih kompleksnih jedinica u veće na taj način da ih se povezuje organskim ili anorganskim ionima odnosno molekulama. Magnetska svojstva jednomolekulskih magneta ispituju se različitim metodama od kojih su svakako najpoznatije, pomoću SQUID (Superconducting quantum interference device) magnetometra i DC (direct current) ili AC (alternating current) magnetometrom.

Ispitivanja mogućnosti primjene ovih spojeva novijeg su datuma i pokazala su da su jednomolekulski magneti potencijalni mediji za pohranu informacija, dijelovi kvantnih računala i imaju potencijanu primjenu u molekularnoj spinotronici. Glavna prepreka u primjeni jednomolekulskih magneta je preniska radna temperatura, pa su daljnja istraživanja usmjerena na pronalaženje kompleksa ili metoda koje bi omogućile da ovi sustavi imaju višu radnu temperaturu.

§ 1. UVOD

Fenomen magnetizma poznat je još od starih Grka koji su dali naziv magnet prema rudi pronađenoj u gradu Magnesiji, a znači „kamen iz Magnesije“. Ta ruda sastojala se od magnetita i bilo je poznato da privlači željezo. Također, zapisi o magnetizmu pronađeni su u Kini i Indiji. Prva primjena magneta je bila tek stoljećima kasnije kada su ih Kinezi počeli koristiti za navigaciju kao kompas. Na važnost tog otkrića upućuje i stari engleski naziv za magnetit, a to je „lodestone“ što bi značilo kamen koji pokazuje put, „leading stone“ ili doslovno „way-stone“, prema staroj riječi lode koja znači put, putovanje^[1].

Magnetit nije prisutan samo u rudama, nego i u nekim organizmima. Poznato je da neke vrste ptica, sisavaca i beskralježnjaka osjećaju magnetsko polje pomoću kojeg se orijentiraju. To osjetilo se zove magnetorecepcija. Određene vrste vodenih bakterija sadrže organele zvane magnetosomi, koji sadrže kristale bogate željezom, točnije magnetitom (Fe_3O_4) ili greigitom (Fe_3S_4). Pomoću tih organela bakterije se orijentiraju sukladno Zemljinom magnetskom polju kako bi mogle pronaći dubinu s optimalnom količinom kisika. Mogu se orijentirati čak i ako više nisu žive^[2].

Trajni magnet posjeduje unutarnje magnetsko polje kojim privlači materijale, ali ih također može i magnetizirati. Materijali koji ostaju magnetizirani nakon uklanjanja magnetskog polja zovemo feromagnetskim ili ferimagnetskim. Elementi s takvim svojstvima su željezo, nikal i kobalt, slitine nekih elementa rijetke zemlje kao što su samarij, neodimij i disprozij i već spomenute rude magnetit i greigit. Među najjačim umjetnim magnetima su slitine, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ i SmCo_5 . Ukoliko je tvar dijamagnetična (svi spinovi, magnetski dipoli spareni) tada će ju magnetsko polje odbiti budući da inducirano magnetsko polje u takvim tvarima ima suprotan smjer od vanjskog primjenjenog polja. Za razliku od dijamagnetičnih tvari, paramagnetične tvari (spinovi, magnetski dipoli nisu spareni) bit će privučene jer je magnetsko polje inducirano u takvim tvarima malo, ali istog smjera kao i vanjsko primjenjeno magnetsko polje. Za razliku od feromagnetskih materijala, paramagnetski ne zadržavaju magnetizaciju nakon uklanjanja vanjskog magnetskog polja.

Danas magneti imaju veliku primjenu u svakodnevnom životu, a najvažnija od njih sigurno je pohrana informacija. Podaci se spremaju magnetizacijom tankog filma feromagnetskog materijala, a orijentacija magnetizacije predstavlja jedan bit binarnog slijeda.

Smanjenjem magnetskih regija filma, povećava se količina podataka koji se mogu pohraniti. Ako se veličina tih regija dovoljno smanji, njihova magnetizacija može se slobodno mijenjati zbog temperaturnih učinaka, pa se informacije ne mogu trajno pohraniti. Ta veličina iznosi 10-100 nm ovisno o materijalu, iako se mogu i kao takvi koristiti pri niskim temperaturama zbog sporije relaksacije magnetizacije^[3].

Početkom 90-ih 20. stoljeća otkriveno je da neki kompleksi prijelaznih metala, pod određenim uvjetima, ostaju magnetizirani i nakon uklanjanja magnetskog polja. Molekule koje djeluju poput magneta na molekulskoj razini nazvane su jednomolekulski magneti. Prvi otkriveni kompleks s takvim svojstvom bio je $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{MeCOO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, skraćeno Mn_{12}Ac ^[4]. Ubrzo su otkriveni brojni kompleksi koji djeluju kao jednomolekulski magneti, uglavnom spojevi slični Mn_{12}Ac . Glavni problem u njihovoj primjeni su temperature pri kojima zadržavaju magnetizaciju, a koje se uglavnom kreću između 2 do 4 K. Drugi problem je ugradnja kompleksa na radnu površinu i čitanje informacija koje bi pohranili ili stvaranje tankih filmova tih molekula.

§ 2. MAGNETSKA SVOJSTVA MATERIJALA

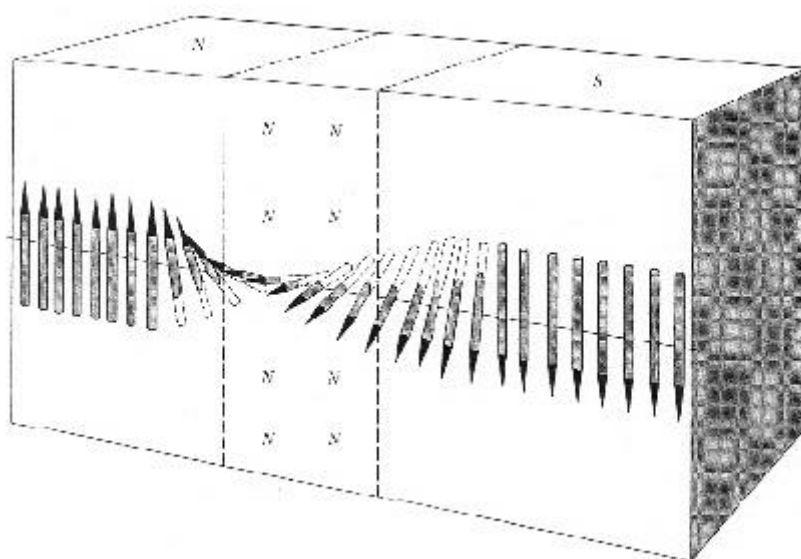
2.1. Tipovi magnetizma

2.1.1. Feromagnetizam, antiferomagnetizam, ferimagnetizam

Feromagnetizam je svojstvo materijala u kojem su magnetski momenti orijentirani paralelno. Karakteristično je po spontanoj magnetizaciji materijala bez primijenjenog vanjskog magnetskog polja. Spontana magnetizacija je ovisna o temperaturi i ima najveću vrijednost pri 0 K. Smanjuje se eksponencijalno povećanjem temperature sve dok u potpunosti ne nestane. Toplinska energija poremeti uređenu strukturu magnetskih momenata, pa magnetizacija slabi. Temperatura na kojoj materijal gubi spontanu magnetizaciju naziva se Curijeva temperatura. Iznad Curijeve temperature materijal se ponaša kao paramagnet. Za elementarno željezo ona iznosi 1043 K. Feromagnetski materijali se dijele na tvrde i meke ovisno o vremenu potrebnom da se značajnije relaksiraju. Kod mekih materijala magnetizacija postaje zanemariva ubrzo nakon isključenja vanjskog polja, dok tvrdi materijali mogu ostati magnetizirani godinama. Još jedno svojstvo feromagnetskih materijala je magnetostrikcija. Magnetostrikcija je promjena dimenzije materijala tijekom magnetizacije. Primjenom magnetskog polja domenski zidovi se miču, a domene se okreću paralelno vanjskom polju što uzrokuje promjenu dimenzija. Deformacija u smjeru polja također uzrokuje promjenu dimenzije okomito polju. Na primjer, ako se materijal izduži u smjeru polja, suziti će se okomito od polja. Promjene dimenzija su male, obično se mjere u mikrometrima, a kobalt je element sa najvećom promjenom dimenzija pri sobnoj temperaturi. Ovaj fenomen je uzrok zujanju transformatora i nekih uređaja koji koriste jaku struju, tako što slojevi čelika od kojeg su građeni vibriraju. Slojevi čelika su pod utjecajem oscilirajućeg magnetskog polja uzrokovanog izmjeničnom strujom, pa vibriraju zbog magnetostrikcije, što proizvodi zvuk.

Feromagnetski materijali sadrže regije unutar koje su svi magnetski momenti orijentirani u istom smjeru. Te regije nazivaju se magnetske domene. Magnetski momenti jedne domene uvijek su orijentirani u istom smjeru, ali momenti različitih domena mogu biti orijentirani u različitim smjerovima. Domene su međusobno razdvojene domenskim zidovima, unutar kojih se momenti postupno mijenjaju iz orijentacije jedne domene u orijentaciju susjedne domene. Debljina zidova ovisi o energiji anizotropije i energiji izmjene.

Energija izmjene se javlja zbog interakcije magnetskih dipola unutar materijala, a manja je ako su susjedni dipoli usmjereni paralelno. Različita orijentacija domena smanjuje vanjsko magnetsko polje, što također smanjuje i magnetostatsku energiju i doprinosi ukupnoj stabilizaciji sustava. Kako su magnetizacije na suprotnim stranama zida antiparalelne, a energija izmjene favorizira paralelne susjedne orijentacije magnetizacije, potrebna je energija kako bi nastao novi zid i podijelio domenu. Domene unutar materijala će se dijeliti na manje segmente sve dok energija stvaranja zidova ne bude veća od smanjenja energije magnetskog polja nastala stvaranjem manjih domena.

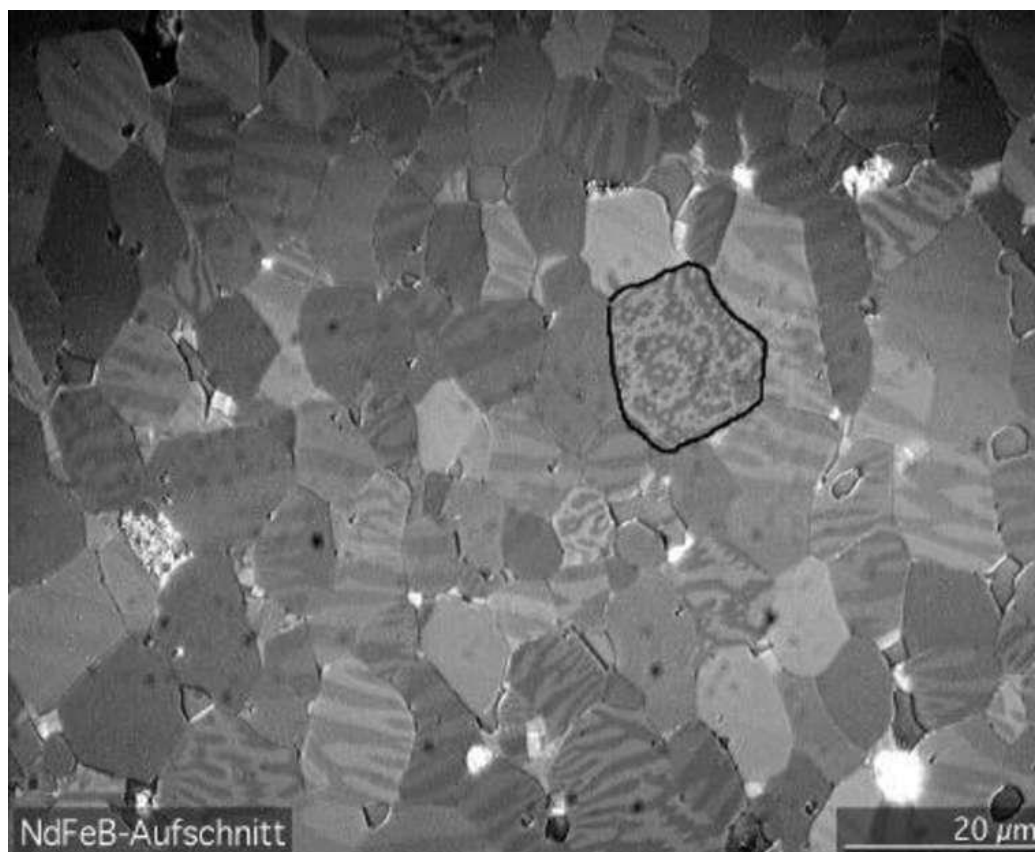


Slika 1: Prijelaz magnetskih momenata unutar zida

Izvor: J. Crangle, *Solid State Magnetism*

Zbog magnetske anizotropije magnetizacija materijala je lakša ako je paralelna određenoj osi kristala. Sva druga usmjerenja magnetizacije zahtijevaju dodatnu energiju zvanu energija magnetokristalne anizotropije. Energija anizotropije utječe na usmjerenje magnetizacije domena, a os na kojoj je usmjerena zove se os lake magnetizacije. Energija anizotropije proizlazi iz neizravnog sparivanja spinova^[5]. Primjenom vanjskog magnetskog polja na materijal, magnetske domene se usmjeravaju u skladu sa vanjskim magnetskim poljem, a domenski zidovi se pomiču u istom smjeru. Pri slabijim magnetskim poljima domene paralelne vanjskom polju se povećavaju, dok one suprotnog smjera se smanjuju. Primjenom jačeg polja domenski zidovi mogu zapeti zbog postojanja nečistoća. Smanjenjem ili

isključenjem vanjskog magnetskog polja zidovi ostaju u novoj orijentaciji, a domene stvaraju vanjsko magnetsko polje. Na taj način materijal postane magnetiziran i ovim procesom se mogu dobiti trajni magneti. Dakako, domene se postupno vraćaju u početno stanje što se naziva vrijeme relaksacije, a ovisno o uvjetima i materijalu može se mjeriti u sekundama, ali i u godinama. Ako se primjeni polje u suprotnom smjeru, povisi temperatura ili pojačaju vibracije sustav se vraća u početno stanje i dolazi do demagnetizacije materijala.



Slika 2: Mikroskopska slika magnetskih domena

Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_domain (datum pristupa 23.7.2017)



Slika 3: Prikaz nemagnetiziranog (lijevo) i magnetiziranog (desno) materijala

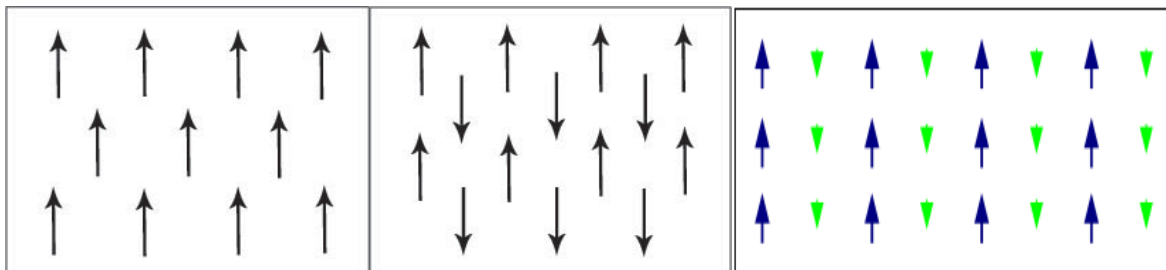
Izvor: <http://scinight.weebly.com/magnetic-levitation-train.html> (datum pristupa 23.7.2017)

Čestice manje od mikrometra uglavnom imaju jednu domenu i nazivaju se jednodomenske čestice. Jedna domena za tako male čestice je energetski povoljnija jer bi stvaranje zidova povećalo ukupnu energiju^[6]. Smanjenjem volumena, smanjuje se i energetska barijera između dvije povoljne orijentacije magnetskog momenta. Kada je volumen dovoljno malen, barijera je toliko niska da zbog temperaturnih učinaka dolazi do česte promjene magnetskog momenta. Takvo stanje naziva se superparamagnetizam. Smanjenjem temperature povećava se i vrijeme relaksacije do određene temperature koja se naziva temperatura ukočivanja (T_b). Ispod te temperature magnetski moment ostaje ukočen unutar vremena mjerenja. Temperatura ukočivanja nije najbolja mjera za usporedbu, jer jako ovisi o metodi mjerenja, odnosno njihovim vremenskim rasponima mjerenja. Ako je prosječno vrijeme preokreta spina čestice duže od vremenskog raspona mjerenja, čestica ima definirano stanje zvano ukočeno stanje. Ali ako je vrijeme preokreta kraće od vremenskog raspona mjerenja, smjer mjerene magnetizacije je nedefiniran, jer se ona često promjeni tijekom mjerenja. U tom slučaju, ako nema vanjskog polja prosječni magnetski moment unutar vremenskog raspona mjerenja je 0. Kada se primjeni vanjsko polje čestice reagiraju kao paramagneti, ali sa puno većom magnetizacijom, zbog čega su dobili prefiks „super“ u imenu.

Antiferomagnetizam je uređeno stanje u kojem su susjedni magnetski momenti antiparalelni, pa nema spontane magnetizacije. Materijal se ponaša antiferomagnetski ispod određene temperature koja se naziva Néelova temperatura i analogna je Curijevoj. Kao i kod feromagneta iznad te temperature materijal se ponaša kao paramagnet. Primjenom vanjskog magnetskog polja paralelno osi lake magnetizacije dolazi do pojačane magnetizacije za momente usmjerene paralelno magnetskom polju, dok antiparalelno orijentirani slabe. Povišenjem temperature povećava se i magnetizacija do Néelove temperature. Ako se polje primjeni okomito ono će zakrenuti momente od osi lake magnetizacije. U slučaju okomitog polja, magnetizacija je neovisna o temperaturi sve do Néelove temperature, iznad koje se materijal ponaša kao paramagnet. Oksidi prijelaznih metala kao što su FeO, NiO, MnO, CoO pokazuju svojstvo antiferomagnetizma. Uobičajeno Néelova temperatura je puno niža od sobne, ali ima izuzetaka. Tako na primjer za FeO iznosi 198 K, dok za NiO 523 K.

Ferimagnetski materijali, kao i antiferomagnetski, imaju susjedne magnetske momente orijentirani antiparalelno, ali različitog iznosa, pa se javlja spontana magnetizacija. Isto kao kod feromagneta, spontana magnetizacija se gubi iznad Curijeve temperature i tada se

materijal ponaša kao paramagnet. Primjer ferimagnetskih materijala su spineli i granati, ali i najstariji poznati magnet, magnetit.

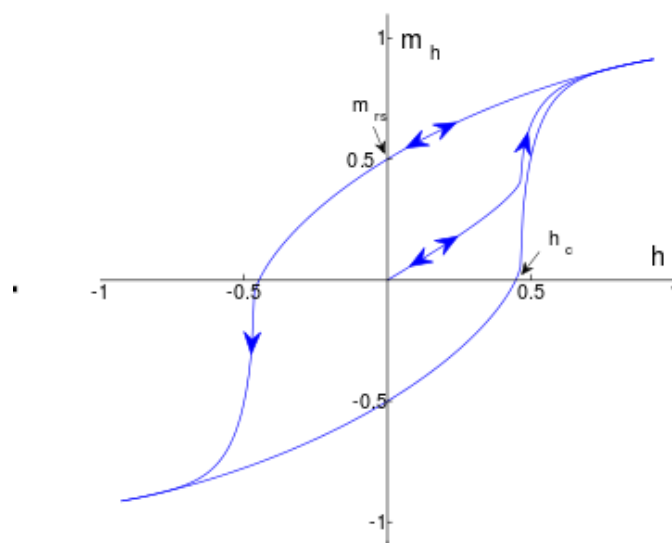


Slika 4: Magnetski momenti za uredene magnetske sustave, feromagnetski (lijevo), antiferomagnetski(sredina), ferimagnetski (desno)

Izvor: <https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetism> (datum pristupa 23.7.2017.)

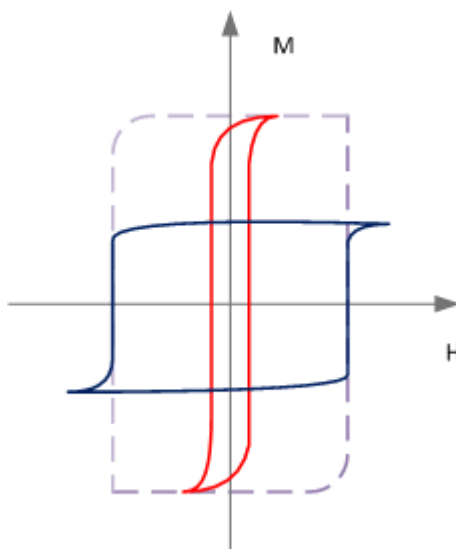
2.2. Magnetska histereza i koercitivnost

Magnetsko ponašanje feromagnetskih tvari može se prikazati krivuljom koju nazivamo histereza i koja nam pokazuje sposobnost tvari da zadrži magnetizaciju nakon uklanjanja vanjskog polja. Primjenom vanjskog magnetskog polja postupno raste magnetizacija materijala sve dok se sve domene ne usklade sa poljem. Iznad te granice neće doći do daljnjeg povećanja magnetizacije, a točka na kojoj se postiže maksimum naziva se magnetsko zasićenje. Ako se primjeni polje u suprotnom smjeru, materijal se demagnetizira. Intenzitet polja potrebnog da se materijal demagnetizira zove se koercitivnost ili koercitivna sila. To je mjera kojom se određuje otpornost feromagnetskog materijala na demagnetizaciju. Daljnjom primjenom suprotnog polja dolazi do ponovne magnetizacije, ali u suprotnom smjeru od prvobitne. Konstantnom promjenom smjera polja može se dobiti petlja magnetske histereze, koja se prikazuje kao ovisnost magnetizacije o intenzitetu vanjskog magnetskog polja. Područje unutar petlje predstavlja rad koji primjenjuje vanjsko polje na materijal kako bi se demagnetizirao, a raspršuje se kao toplina.



Slika 5: Petlja histereze tj. ovisnost magnetizacije o primjenjenom polju; počevši od ishodišta, rastuća krivulja je krivulja početne magnetizacije, dvije šire krivulje stvaraju glavnu petlju. Sa m_{rs} je označena remanentna magnetizacija, a h_c je koercitivnost

Oblik petlje histereze se značajno razlikuje ovisno o materijalu, a one su izravno povezane sa svojstvom samog materijala. Uske petlje ukazuju na slabu koercivnost i magnetizaciju što znači da ima kratko vrijeme relaksacije i potrebno je slabije polje za demagnetizaciju. Takve petlje su karakteristične za meke magnete, pa oni imaju poželjna svojstva za primjenu u elektromagnetima, transformatorima i elektronici. Tvrdi magneti imaju široke petlje, što znači veću koercitivnost, magnetizaciju i duže vrijeme relaksacije, ali i jače zagrijavanje. Dugotrajno zadržavanje magnetizacije i veliki otpor demagnetizaciji, čini ih jako korisnima za pohranu informacija u tvrdim diskovima, magnetskim trakama i kreditnim karticama, kao i za proizvodnju trajnih magneta.

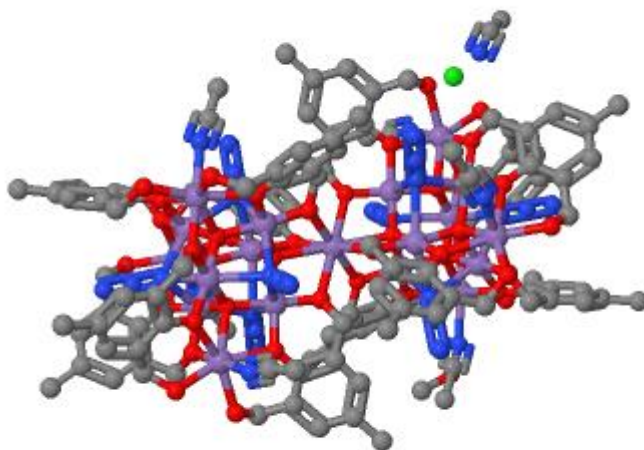


Slika 6: Petlja histereze za meke (crveno) i tvrde (plavo) materijale

2.3. Jednomolekulski magneti

Jednomolekulski magneti su kompleksni spojevi prijelaznih metala koji se ponašaju kao magnetske nanočestice. Oni pokazuju magnetsku histerezu ispod određene temperature koja se naziva temperatura ukočivanja (T_b), a uglavnom iznosi oko 4 K. Za razliku od klasičnih magneta, ovdje histereza nije posljedica usklađenih magnetskih momenata i nepovratnog gibanja zidova magnetskih domena, jer se svaka molekula ponaša kao jednodomenska čestica. Magnetska svojstva jednomolekulskih magneta su posljedica spore relaksacije kada intramolekularne interakcije daju visoku vrijednost spina u osnovnom stanju (S) i visoku magnetoanizotropiju Isingovog tipa (D)^[8]. Takva kombinacija daje visoku barijeru (U) relaksacije magnetizacije, poznata i kao anizotropijska barijera, čija je maksimalna vrijednost dana formulama $S^2|D|$ za cjelobrojne i $S^2 - 1/4|D|$ za polovične spinove. Najviša barijera kod kompleksa s Mn centrom izmjerena je kod kompleksa Mn_6 , a iznosi 86 K^[9]. Anizotropija Isingovog tipa je razlika potencijalne energije između stanja. Drugim riječima, to je energija potrebna da bi se spin reorijentirao iz npr. $+z$ osi na $-z$ os, a još se naziva anizotropija lake osi^[8] jer ustvari predstavlja os duž koje je magnetizacija najlakša. Ako je ta barijera dovoljno visoka, spin jednomolekulskih magneta mogao bi se magnetizirati u jednom smjeru. Također, vrijeme relaksacije magnetizacije ovisi o visini te barijere kao i o temperaturi. Ukupan spin osnovnog stanja proizlazi iz antiiferomagnetskih i feromagnetskih interakcija između spinova atoma metala unutar molekule. Poznavanjem tih parametara uspješno su sintetizirani

kompleksi s visokom vrijednosti spina u osnovnom stanju, ali oni nisu imali visoku anizotropiju. Primjeri takvih kompleksa su Mn_{18} , Mn_{21} , Mn_{84} i Mn_{19} , pogotovo zadnji primjer (Mn_{19}) sa rekordnim spinom od $83/2$ ^[10], ali ne posjeduje magnetsku anizotropiju, pa kao takav se ne smatra jednomolekulskim magnetom.

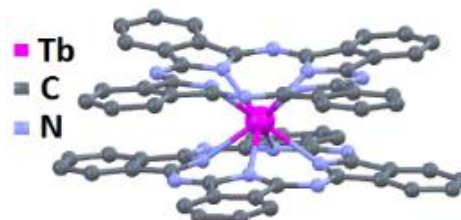


Slika 7: Struktura Mn_{19} ; Mn-ljubičasta, O-crvena, N-plava, C-siva, vodici su izostavljeni zbog preglednosti. Metalni centar sastoji se od sedam Mn(II) i dvanaest Mn(III) koji se ne razlikuju na slici. Jedan Mn(II) se nalazi u centru, dok su ostalih šest na vanjskim rubovima kubanskih struktura, po tri na svakoj strani.

Izvor: A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew Chem., Int. Ed.*, **45** (2006), 4926–4929

Kako bi se pronašli jednomolekulski magneti s visokom magnetskom anizotropijom sintetizirani su lantanoidni kompleksi. Lantanoidni i aktinoidni atomi i ioni imaju vrlo visoke anizotropije, zbog jakog spin-orbitnog sparivanja^[11]. Zbog kompleksne elektronske strukture f elemenata predložene su smjernice kako bi se dobila maksimalna anizotropija 4f jednomolekulskih magneta. Prema toj teoriji kod Ce(III), Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III) i Ho(III) iona, ligandi u kristalnom polju bi trebali biti iznad i ispod xy ravnine, dok za Pm(III), Sm(III), Er(III), Tm(III) i Yb(III) ione, ekvatorijalna koordinacija je povoljnija^[12]. Prvi takvi

kompleksi su „sendvič“ kompleksi s ftalocijaninom, gdje je lantanoid vezan između dva ftalocijaninska prstena $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^{[13]}$. Kod tih kompleksa terbij i disprozij pokazali su najviše barijere. No, lantanoidni jednomolekulski magneti su rijetki zbog slabih magnetskih interakcija između lantanoidnih atoma^[11].

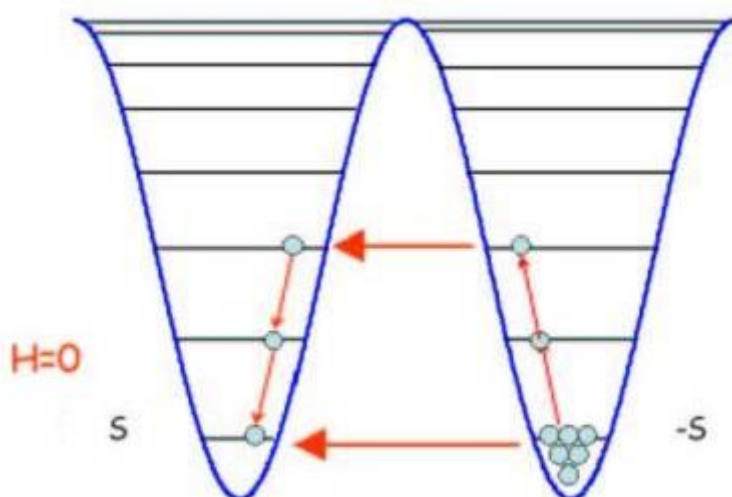


Slika 8: Struktura $[\text{Pc}_2\text{Tb}]$; Vodici su izostavljeni zbog preglednosti

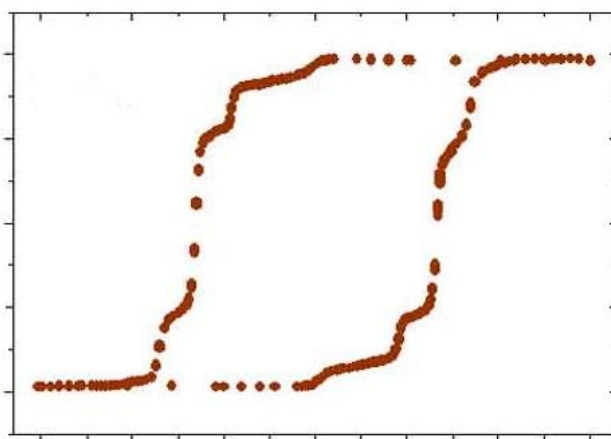
Izvor: N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 8694–8695

Tim otkrićem došlo se do ideje o kombinaciji 3d-4f metalnih kompleksa koje imaju veće radne temperature nego sami 3d metalni kompleksi. Velika prednost ovih kompleksa je ta što se može provjeriti doprinos i svojstva 3d elemenata tako da se sintetiziraju isti kompleksi, ali s različitim 4f elementima. Jedan primjer je kompleks lantanoida s $[\text{Mn}_6]$, kada je lantan korišten kao f-element, koji nema 4f elektrone i anizotropijski doprinos. Kompleks pokazuje svojstva jednomolekulskih magneta što pokazuje da $[\text{Mn}_6]$ najviše doprinosi anizotropiji tog spoja. Glavni problem 3d-4f kompleksa je slabo magnetsko sparivanje između 3d i 4f metalnih centara koje bi trebalo biti što jače kako bi se osigurala visoka osnovna spinska stanja i izbjeglo kvantno tuneliranje. Jednoatomske okso mostovi osiguravaju najjače magnetsko sparivanje.

Još jedno karakteristično svojstvo jednomolekulskih magneta je kvantno tuneliranje magnetizacije. Kvantno tuneliranje je mehanizam kojim se magnetizacija može relaksirati ispod barijere kvantnim miješanjem gornjih i donjih stanja. Također, brzina relaksacije postaje neovisna o temperaturi. Tuneliranje se događa između dvije razine koje imaju istu energiju u slučaju da dođe do miješanja dvaju stanja. Uzrok tog miješanja stanja je slaba simetrija kristalnog polja i niska vrijednost osnovnog spinskog stanja (S). Kvantno tuneliranje je vidljivo kao „stepenica“ u petlji magnetske histereze^[8].



Slika 9: Efekt kvantnog tuneliranja; Relaksacija spina ispod barijere između stanja jednake energije. Vrh parabole je anizotropijska barijera



Slika 10: Magnetska histereza, stepenice u petlji nastale kvantnim tuneliranjem

§ 3. PRIMJERI KOMPLEKSNIH SPOJEVA KAO JEDNOMOLEKUSKIH MAGNETA

3.1. Sinteza jednomolekulskih magneta

Priprema polinuklearnih metalnih kompleksa s visokom vrijednosti spina u osnovnom stanju je poprilično zahtjevno, pa je razvijeno nekoliko pristupa sintezi koji uspješno daju komplekse sa željenim svojstvima. Polinuklearni jednomolekulski magneti su premošteni s O_2^- , OH^- , OR^- , $RCOO^-$ ili kombinacijom dvaju ili više tih vrsta. Jedan pristup uključuje manje komplekse s 2 do 4 metalna iona koji služe kao temelji. Temeljnem kompleksu se dodaje reagens koji otvara jednu stranu kompleksa, uklanjajući neke od liganada. Kako silicij stvara jake Si-O veze, reagensi koji sadrže silicij se najčešće koriste za uklanjanje $RCOO^-$ vrste. To često dovodi do povezivanja mononuklearnih kompleksa i nastajanja polinuklearnih produkta s više metalnih centara. U drugom pristupu, temeljnem kompleksu se dodaju polidentantni ligandi, zbog kojih se mononuklearni kompleksi ponovno povezuju, dajući veće komplekse.

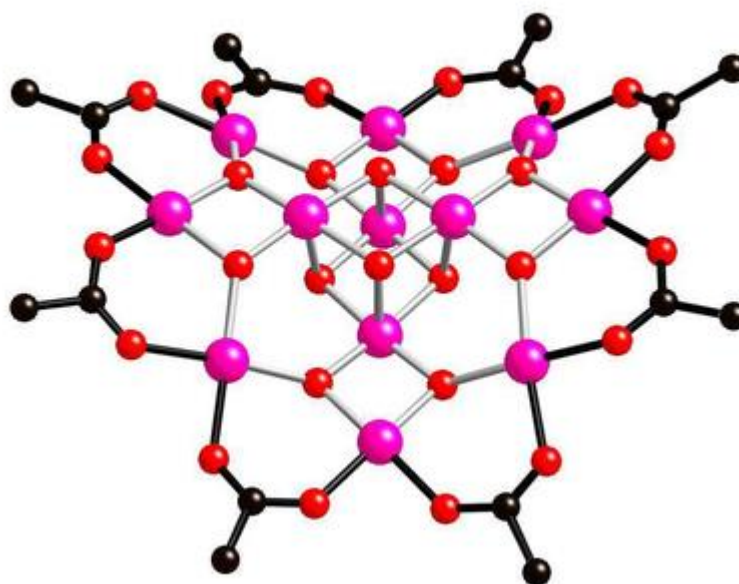
No kod ovih kompleksa nije važna veličina molekule, nego interakcija spinova metalnih centara kako bi se dobila visoka vrijednost spina. Tu interakciju pospješuju ili otežavaju gore navedene premošćujuće vrste, pa je važan poredak metalnih centara i liganada. Ligandi na perifernom dijelu kompleksa jednomolekulskih magneta određuju njihovu topljivost, pa se promjenom tih liganada ona može kontrolirati. Ova metoda omogućava pripremu tankih filmova jednomolekulskih magneta^[3].

3.2. $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$

Kompleks je priređen zagrijavanjem otopine $[Mn_3O(CH_3COO)_6(py)_3](ClO_4)$ u octenoj kiselini uz dodatak $KMnO_4$. Kompleksu je određena molekulska i kristalna struktura koja je prikazana na slici 11.

Manganovi ioni su povezani trostruko premošćujućim atomima kisika i preko karboksilnih skupina acetatnih iona. Svaki manganov ion se nalazi u deformiranoj oktaedarskoj koordinaciji. Kompleks sadrži osam Mn(III) iona i četiri Mn(IV) iona. Mn(III) ioni pokazuju Jahn-Tellerovu deformaciju, izduženjem aksijalne Mn-O veze. Svaki Mn(IV)

ion premošten je O ionom, a taj O ion je povezan s tri Mn(IV) iona, dajući kubansku strukturu. Mn(IV) i Mn(III) su također povezani μ_3 -okso mostom, dok su međusobno Mn(III) premošteni karboksilatom. Također, po jedan karboksilat premošćuje svaki Mn(IV) s jednim Mn(III), dok se na preostalim četiri Mn(III) veže voda na 6. koordinacijsko mjesto. Dvije molekule octene kiseline nalaze se između dva susjedna kompleksa. Cijela molekula ima točkastu S_4 simetriju.



Slika 11: Struktura $Mn_{12}Ac$; Mn-ljubičasta, O-crvena, C-crna, vodici su izostavljeni zbog preglednosti

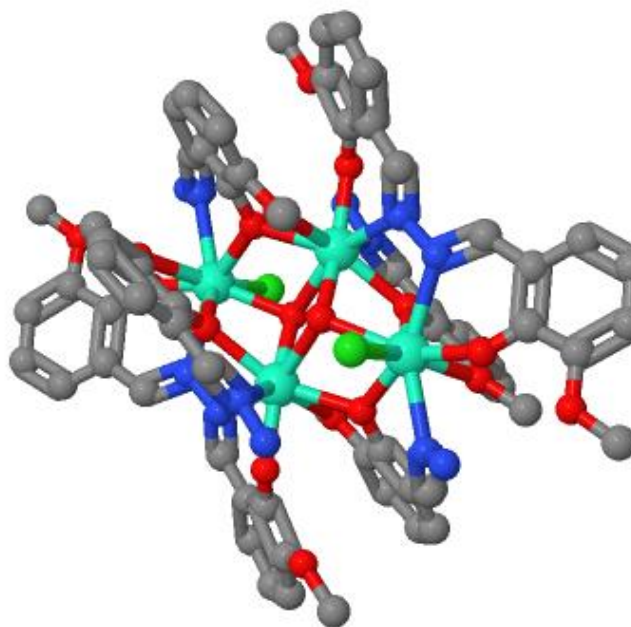
Izvor: T. Lis, *Acta Cryst.*, **36** (1980), 2042-2046

Elektronska konfiguracija Mn(III) je $3d^4$, pa mu ukupni spin iznosi $S=2$, dok Mn(IV) ima konfiguraciju $3d^3$ i $S=3/2$. Do antiferomagnetskih interakcija između Mn(III) i Mn(IV) dolazi preko atoma kisika mehanizmom poznatim kao, *mehanizam superizmjene* dajući ukupno osnovno spinsko stanje $S=8 \times 2 - 4 \times 3/2 = 10$. Anizotropijska barijera za ovaj spoj iznosi 70 K. Eksperimentalno je određeno da ovaj spoj zadržava 40 % magnetskog zasićenja nakon 2 mjeseca ako je magnetiziran na 2 K. Krivulja histereze pri istoj temperaturi pokazuje veliku koercitivnost^[3]. Spoj je nestabilan na sobnoj temperaturi, pri 308 K počinje otpuštati kristalnu vodu i octenu kiselinu, dok pri 463 K dolazi do potpunog raspada kompleksa^[14].

3.3. $[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{bmh})_2(\text{msh})_4\text{Cl}_2]^1$

Suspenziji $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,125 mmol) i o-vanilina (0,25 mmol) u smjesi s DMF/ CH_2Cl_2 (5ml/25ml) doda se 0,5 mmol Et_3N . Zatim se doda 0,5 mmol $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pri čemu nastaje žuta otopina koja se miješa još 15 min. Nakon dva dana nastaju narančasto žuti kristali s iskorištenjem reakcije od 19%. Suvišak hidrazina je nužan za nastajanje liganada^[11].

Kompleks ima deformiranu dikubansku jezgru s četiri koplanarna Dy(III) iona koja su premoštena s dva $\mu_3\text{-OH}$ liganda ispod i iznad Dy_4 ravnine. Svaki Dy ion je spojen s fenoksidnim kisikom i dvije diaza skupine. Vanjski Dy ioni su povezani s ionom klora koji upotpunjuje oktaedarsku koordinaciju.



Slika 12: Struktura $[\text{Dy}_4(\text{OH})_2(\text{bmh})_2(\text{msh})_4\text{Cl}_2]$; Tb-cijan, O-crvena, N-plava, C-siva, Cl-zelena

Izvor: P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Unger, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48** (2009), 9489-9492

Vrijeme relaksacije je najduže na temperaturama od 9 K i 30 K, što znači da ovaj kompleks ima dva načina relaksacije. Spora relaksacija na višoj temperaturi je jedinstvena, jer većina

¹ bmh – 3-metoksibenziliden; msh – 3-metoksilsalicilaldehid

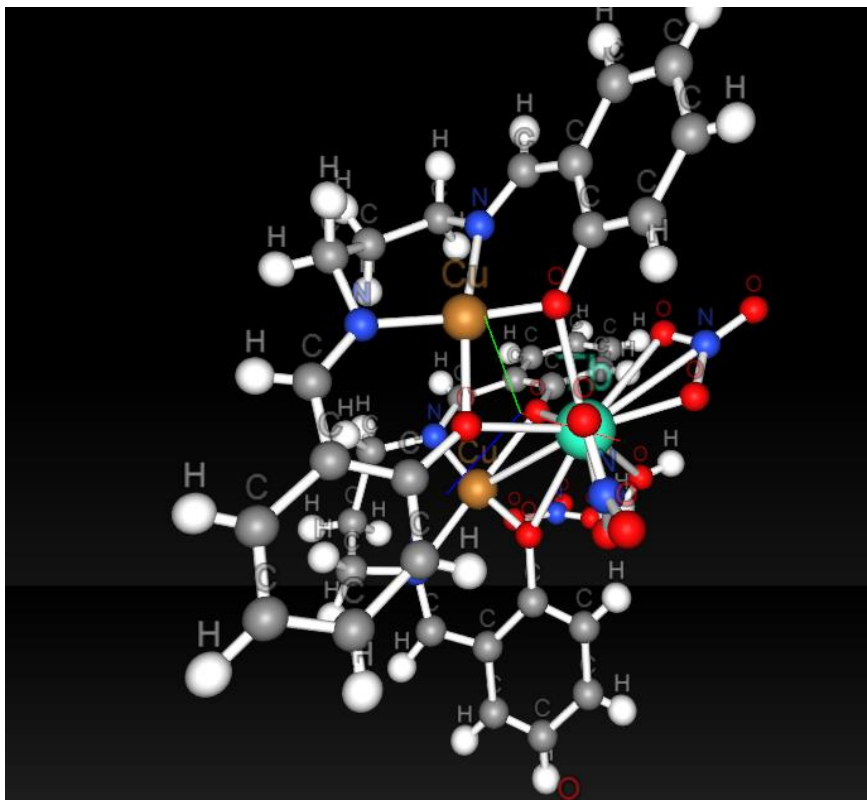
jednomolekulskih magneta ima sporu relaksaciju ispod 10 K. Izračuni pokazuju da postoje dva vremena relaksacije (i dvije barijere), što znači da su prisutna dva tipa Dy iona u kompleksu s različitim orijentacijama anizotropije. Drugačija magnetska svojstva ovog kompleksa pripisuju se duljinama i kutevima veza centralne metalne jezgre. Daljnja istraživanja se provode kako bi se potvrdila ta hipoteza^[11]. Kompleks pokazuje histerezu na temperaturi od 7 K, a iznosi anizotropijskih barijera su 9,7 K i 170 K.

3.4. $[(\text{CuL})_2\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]\cdot\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ²

Ligand je priređen miješanjem 0,42 ml 1,3-propandiamina i 1,04 ml salicilaldehida u 20 ml metanola. Smjesa se zagrijava 2h i ostavi hladiti. Posebno se otopi 1,85g $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 20 ml metanola i pomiješa s 10 ml otopine liganda, uz dodatak 1,4 ml Et_3N . 343 mg $[\text{CuL}]$ otopi se u 15 ml metanola i toj otopini se doda 5 ml metanolne otopine $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (217 mg). Dobivena otopina se miješa 30 min na sobnoj temperaturi i profiltrira. Nakon 3 dana nastaju tamno-zeleni kristali.

Dvije $[\text{CuL}]$ jedinice kelatno su vezana na centralni Tb ion preko dva fenoksidna kisika. Dva nitrata, koji se također vežu kelatno, zajedno s jednom molekulom vode popunjavaju 9 koordiniranih mjesta terbijevog iona. Treći nitrat vezan je na bakar metaloliganda, koji poprima geometriju kvadratne piramide. Kompleks je stabiliziran intramolekulskom vodikovom vezom između nitrata na bakru i vode na terbiju, dok intermolekulska vodikova veza na istom paru (nitrat od Cu i H_2O terbija na susjednom kompleksu) dovodi do dimerizacije kompleksa. Kompleks kristalizira u triklinskom sustavu^[15].

² L – N, N-bis(saliciliden)-1,3-propandiamin



Slika 13: struktura $[(\text{CuL})_2\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3] \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; atomi su označeni na slici

Izvor: S. Ghosh, Y. Ida, T. Ishida, A. Ghosh, *Cryst. Growth Des.*, **14**, (2014), 2588–2598

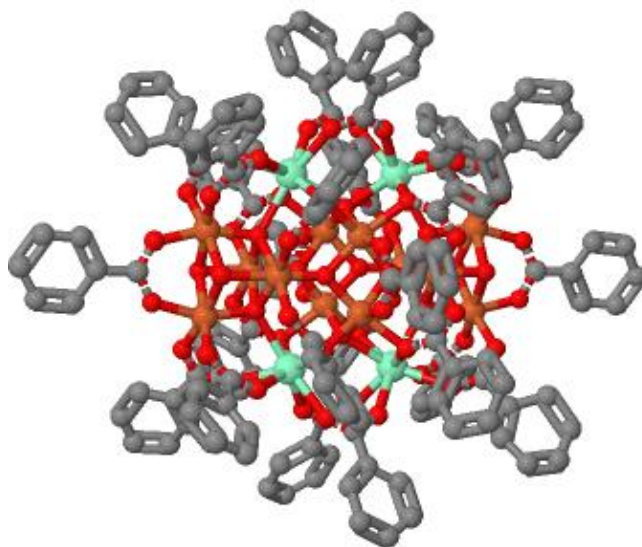
Magnetizacija kompleksa raste snižavanjem temperature, što upućuje na feromagnetsku interakciju Cu i Tb^[15]. Ispod 5 K magnetizacija naglo pada, što se pripisuje antiiferomagnetskim interakcijama između molekula kompleksa u dimeru. Ispod iste temperature dolazi i do spore ralaksacije magnetizacije. Anizotropijska barijera za ovaj kompleks iznosi 20 K.

3.5. $[\text{Fe}_{12}\text{Sm}_4(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{PhCO}_2)_{24}]$

0,1 mmol $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{PhCO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{PhCO}_2)$ i 0,1 mmol $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ otope se u 9 ml acetonitrila. Otopina se miješa 5 min i prebaci u autoklav od 25 ml i zagrijava na 140 °C 2 dana. Otopina se ostavi hladiti do sobne temperature nakon čega se narančasti kristali filtriraju i ispiru dva puta po 5 ml MeCN i suše na vakuumu.

Svi Fe(III) ioni su u deformiranom oktaedru, dok Sm(III) ioni poprimaju geometriju deformirane kvadratne prizme. Dva $\mu_3\text{-OH}$ i dva O^{2-} premošćuju četiri Fe iona, što daje $\text{Fe}_4\text{O}_2(\text{OH})_2$ kuban. Dva takva kubana su premoštena s četiri središnja Fe atoma pomoću četiri $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Svaki Sm ion povezan je na dva O^{2-} , na jedan kiskov ion unutar kubanske strukture, a

drugi koji povezuje unutarnja dva Fe iona. Ostala koordinacijska mjesta popunjavaju PhCOO^- ligandi.



Slika 14: Struktura $[\text{Fe}_{12}\text{Sm}_4(\mu_4\text{-O})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{PhCO}_2)_{24}]$; Sm-cijan, Fe-narančasta, O-crvena, C-siva

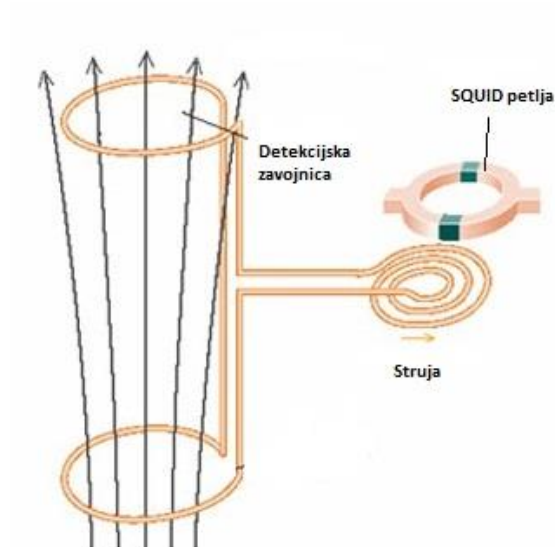
Izvor: Y.-F. Zeng, G.-C. Xu, X. Hu, Z. Chen, X.-H. Bu, S. Gao, E. C. Sañudo, *Inorg. Chem.*, **49** (2010), 9734–9736

Magnetizacija postiže maksimalnu vrijednost na 15 K, dok ispod te temperature dolazi do naglog smanjenja, što ukazuje na kombinaciju fero- i antiferomagnetskih interakcija. Kompleks ima anizotropijsku barijeru od 16 K, spin osnovnog stanja $S=8$ i pokazuje histerezu na 0,5 K. Analogni kompleks s lantanom nema nikakvu anizotropiju, što znači da je Sm u kompleksu ključan za svojstva jednomolekulskih magneta^[16].

§ 4. MJERNI UREĐAJI

4.1. SQUID magnetometar

Supravodljivi kvantni interferometar (Superconducting quantum interference device; SQUID) je uređaj pomoću kojeg se mjeri magnetsko polje. Mjeriti se može na temperaturi od 1,5 K do 400K, koja se regulira strujanjem helija. Helij ulazi kroz kapilaru na dnu u prostor za hlađenje, gdje se dovodi do željene temperature i struji prema prostoru u kojem se nalazi uzorak (unutar prostora za hlađenje). Magnetsko polje proizvodi se supravodljivim magnetom u vertikalnom smjeru. Uzorak se pomiče kroz detekcijsku zavojnicu, pri čemu se u zavojnici inducira struja. Detekcijska zavojnica je supravodljiva kao i ostatak strujnog kruga kako ne bi došlo do gubitka signala. Na zavojnicu je spojen SQUID senzor, koji se sastoji od prstena s dva Josephsonova sklopa. Josephsonov sklop je tanki sloj izolatora smješten između dva supravodiča i cijeli prsten služi kao pojačalo. Iz ovisnosti napona o pomaku može se dobiti magnetski moment pri određenoj temperaturi i primijenjenom magnetskom polju. Uz vertikalnu detekcijsku zavojnicu postoji i horizontalna, kojoj horizontalna komponenta momenta inducira signal. Uređaj je dovoljno osjetljiv da precizno izmjeri magnetska polja živih bića. Nedostatak uređaja je što se uzorak ne može okretati oko horizontalne osi, što je važno kod sustava koji pokazuju anizotropiju.



Slika 15: Prikaz osnovnih dijelova SQUID magnetometra

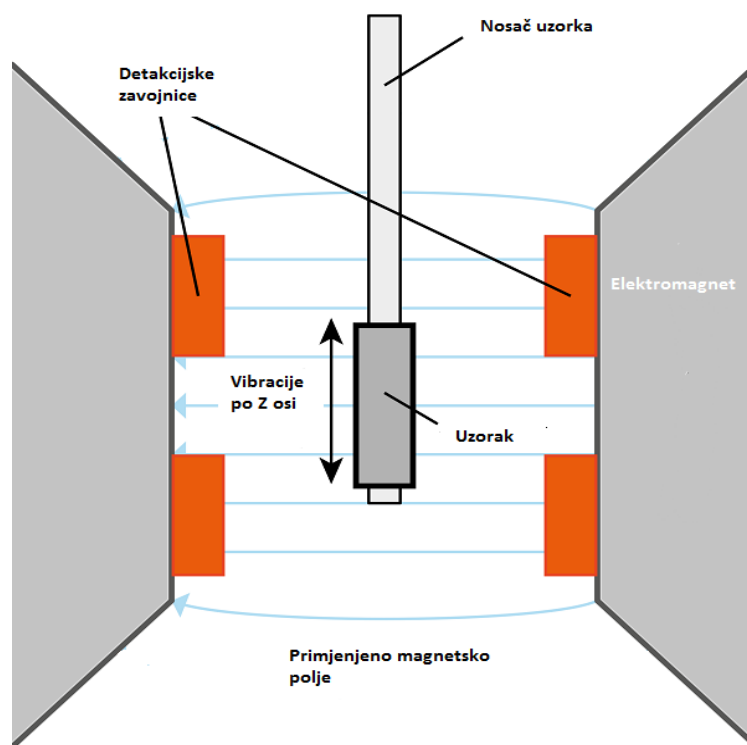
Izvor: <https://sites.google.com/site/squiddevices/home> (ilustracija je prilagođena, datum pristupa 25.7.2017)



Slika 16: Vanjski izgled SQUID uređaja

Izvor: <http://ensl.osu.edu/SQUID.aspx> (datum pristupa 25.7.2017.)

Postoje različite izvedbe i modifikacije klasičnog magnetometra. Jedno od njih je magnetometar s vibrirajućim uzorkom (VSM) kod kojeg uzorak vibrira u magnetskom polju. Pri vibraciji nastaje inducirana električna struja proporcionalna magnetskom momentu uzorka u smjeru polja. Može se mjeriti u temperaturnom rasponu od 1,5 K do 4,2 K pumpanjem helija, pa sve do 1000 K pomoću grijaćih cijevi. Polje se može mijenjati kontinuirano željenom brzinom, pa je ovaj uređaj pogodniji od SQUID magnetometra za dobivanje krivulje histereze.



Slika 17: VSM shema

Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Vibrating_sample_magnetometer (datum pristupa 25.7.2017.)

§ 5. BUDUĆE PRIMJENE

Zahvaljujući svojim svojstvima, jednomolekulski magneti imaju veliki potencijal za primjenu u modernoj tehnologiji, a pogotovo u računalnoj. Individualni kompleks može služiti kao memorijska regija umjesto domene magneta, povećavajući gustoću informacija koja se može pohraniti, a kvantno tuneliranje može im dati primjenu u kvantnim računalima. Pronalaze primjenu u spinotronici (spinskoj elektronici), polje koje se bazira na iskorištavanju spina elektrona kao prenositelja informacija. Kvantno tuneliranje i visoka histereza pri niskim temperaturama jako su poželjna svojstva za molekularnu spinotroniku. Već su u tijeku istraživanja fokusirana na praktičnu primjenu ovih kompleksa.

5.1. Pohrana informacija

Jedno od najvažnijih primjena magneta u modernom svijetu je pohrana informacija. Za tu svrhu već duže vrijeme koriste se tvrdi diskovi, HDD (hard disk drive), a od nedavno i SSD (solid state drive) koji rade na drugačijem principu. HDD se sastoji od jednog ili više rotirajućih diskova presvučenih feromagnetskim filmom, uglavnom slitina kobalta, kroma i platine. Uz diskove tu je i pokretna magnetska glava koja zapisuje i čita podatke. Podaci se spremaju tako da se kroz zavojnicu glave propusti struja, stvarajući magnetsko polje. To polje magnetizira domenu filma u jednom ili drugom smjeru, što predstavlja 0 ili 1 u binarnom sustavu. Glava čita podatke tako da prolazi iznad magnetiziranih domena, pri čemu se u zavojnici glave inducira struja, pozitivnog ili negativnog napona, ovisno o magnetizaciji domena. Električni signal je poprilično slab i sadrži šum, pa elektronika HDDa pojača taj signal i pretvara ga u binarni slijed. Napredak unutar 60 godina postojanja HDDa je itekako vidljiv. Od prvog HDDa koji je mogao pohraniti samo 3 Mb, a težio skoro tonu, do modernih čiji kapaciteti idu i iznad 10 Tb. Magnetska regija modernog HDD ima 250x25 nm, dok manji jednomolekulski magneti imaju promjer u prosjeku 3 nm. Svaka molekula može služiti kao domena na disku, pa bi tako jedna molekula bila jedan bit, što bi drastično povećalo količinu informacija koja se može pohraniti. Uspješno su postavljene molekule Mn_{12} na polikarbonatni film kao slijed točkica, tj agregat molekula Mn_{12} ^[17]. Ovaj sustav pokazuje da su već razvijene

metode pomoću kojih se jednomolekulski magneti mogu koristiti za pohranu informacija, iako je još rano za širu upotrebu.

5.2. Kvantna računala

Kvantna računala smatraju se slijedećim korakom u napretku računalne tehnologije. Za razliku od klasičnih računala koji koriste bitove, kvantna računala koriste kvantne bitove ili qubitove. Kvantni bitovi mogu biti u stanju superpozicije, pa su stanja opisana 1, 0 ili superpozicija tih stanja (1 i 0). Zahvaljujući superpoziciji, kvantnom zapetljanju i tuneliranju, kvantno računalo može obrađivati i manipulirati sve kombinacije bita istovremeno. To omogućava računanje s podacima reda veličine puno većeg nego klasični, a računa i puno većom brzinom. Trenutni problem ovih računala je zadržavanje superpozicije tijekom računanja, jer kada se sustav izmjeri na bilo koji način, qubit pada u definirano stanje jednako klasičnom računalu. Za qubit može se koristiti foton, elektron ili molekula, pa su tako i jednomolekulski magneti poželjni kandidati, a kao takvi već se testiraju u realnim sustavima.

§ 6. LITERATURNI IZVORI

1. <http://www.oxforddictionaries.com/definition/english/lode> (datum pristupa 26. 7. 2017.)
2. D.A. Bazyliniski, *Chem. Geol.*, **132** (1996) 191 – 198
3. G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson R. Sessoli, *MRS Bull.*, **25** (2000) 66-71
4. L. R. Piquer, E. C. Sañudo, *Dalton Trans.*, **44** (2015), 8771-8780
5. J. Crangle, *Solid State Magnetism*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991
6. D. Paić, *Klasična i kvantna magnetska relaksacija u izabranim nanomagnetima*, Doktorski rad, Prirodoslovno-Matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
7. M. Benz, *Superparamagnetism: Theory and Applications*, 2012.
8. N. E. Chakov, S. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. S. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006), 6975–698
9. C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007), 2754–2755
10. A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew Chem., Int. Ed.*, **45** (2006), 4926–4929
11. P.-H. Lin, T. J. Burchell, L. Unger, L. F. Chibotaru, W. Wernsdorfer, M. Murugesu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48** (2009), 9489-9492
12. J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.*, **2** (2011) , 2078–2085
13. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-Y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 8694–8695
14. T. Lis, *Acta Cryst.*, **36** (1980), 2042-2046
15. S. Ghosh, Y. Ida, T. Ishida, A. Ghosh, *Cryst. Growth Des.*, **14**, (2014), 2588–2598
16. Y.-F. Zeng, G.-C. Xu, X. Hu, Z. Chen, X.-H. Bu, S. Gao, E. C. Sañudo, *Inorg. Chem.*, **49** (2010), 9734–9736
17. M. Cavallini, J. Gomez-Segura, D. Ruiz-Molina, M. Massi, C. Albonetti, C. Rovira, J. Veciana, F. Biscarini, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005), 888 – 892
18. www.tomshardware.com/reviews/hard-drive-magnetic-storage-hdd,3005.html (datum pristupa 26.7.2017.)