Istraživanje povezanosti kristalne strukture i magnetskog ponašanja izabranih kompleksnih spojeva

Torić, Filip

Doctoral thesis / Disertacija

2018

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:998532

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Filip Torić

ISTRAŽIVANJE POVEZANOSTI KRISTALNE STRUKTURE I MAGNETSKOG PONAŠANJA IZABRANIH KOMPLEKSNIH SPOJEVA

DOKTORSKI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Krešo Zadro

Zagreb, 2018.

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Filip Torić

INVESTIGATION OF THE CORRELATION BETWEEN THE CRYSTAL STRUCTURE AND THE MAGNETIC BEHAVIOR OF THE SELECTED COMPLEXES

DOCTORAL THESIS

Supervisor: prof. dr. sc. Krešo Zadro

Zagreb, 2018.

Zahvljujem obitelji, supruzi Jeleni, majci Daniri, ocu Nevenu i bratu Luki, na podršci i potpori prilikom izrade ove disertacije. Zahvaljujem i svima drugima, kolegama na fakultetu i prijateljima koji su mi na bilo koji način pomogli u studiju i istraživanju koje je rezultiralo ovom disertacijom.

Sažetak

S ciljem proučavanja utjecaja kristalne strukture na magnetsko ponašanje istraživano je petnaest tetranuklearnih spojeva Ni(II), trinaest kubanske strukture i dva dikubanske strukture, tri dimera Cr(III) u kojima su Cr(III) premošćeni dijamagnetskim mostom O–$Nb^{(V)}$–O i četiri heterometalna kompleksna spoja koji se sastoje od dimera Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) u kojima su metalni centri premošćeni oksalatnim anionom, $C_2O_4^{2-}$, u mostu i monomera Cr(III). Fine promjene strukture postižu se vezanjem različitih liganada na pojedine metalne centre. Kod tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva kubanske strukture vezanjem različitih alkohola kao liganada na metalni centar mijenjaju se parametri magnetskih međudjelovanja i magnetsko osnovno stanje. Parametri magnetskih međudjelovanja korelirani su sa strukturnim karakteristikama Ni..O..Ni..O četverokuta: prosječnim kutom između veza Ni–O–Ni, prosječnim kutom između O-Ni-O ravnina i prosječnim kutom između jedne O-Ni-O ravnine i Ni..Ni vektora. Kako dikubanski spojevi imaju isti strukturni motiv preko kojega se međudjelovanje prenosi ove magnetno-strukturne korelacije razmatrane su i u dikubanskim spojevima. Utvrđeno je da značajne strukturne deformacije i različito koordinacijsko okruženje iona nikla dikubanske strukture mogu narušiti magnetno-strukturnu korelaciju. Kod dimerskih kompleksnih spojeva Cr(III) dijamagnetski -O-$Nb^{(V)}$-O- most prenosi snažno antiferomagnetsko međudjelovanje. Odstupanje od ispruženog kuta oko kisika u ovim spojevima rezultira slabljenjem jakosti antiferomagnetskog međudjelovanja Cr(III) iona. U istraživanim heterometalnim kompleksnim spojevima utvrđeno je da se zamjenom metalnog centra u dimeru mijenja jakost i karakter magnetskog međudjelovanja preko oksalatnog aniona. Na magnetsko međudjelovanje, koje se prenosi preko oksalatnog aniona, ne utječe jedan dominantni faktor, već je jakost i karakter međudjelovanja uvjetovana s više različitih faktora: vrsta koordiniranih liganada, odstupanje od pravilnosti koordinacijske sfere, udaljenost magnetskih centara, odstupanje od planarnosti u oksalatnom mostu.

Ključne riječi: magnetno-strukturne korelacije, kubani i dikubani Ni(II), kompleksni spojevi Cr(III), Cu(II), Co(II), Mn(II)

Summary

Fifteen tetranuclear Ni(II) complexes, three Cr(III) dimers in which Cr(III) are bridged by the diamagnetic O–$Nb^{(V)}$–O bridge and four heterometallic complexes consisting of the Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) dimers in which metal centers are bridged by the oxalate anion, C_2O_4, were studied in order to investigate the influence of the crystal structure to the magnetic behavior. Mounting different ligands to the metallic center fine structural changes are achieved resulting in changing the strength of magnetic interaction due to the different overlap of magnetic orbitals. By knowing the link between particular structural feature and the value of the magnetic parameter we can adjust the magnetic properties of complexes.

Tetranuclear Ni(II) complexes

As ligands in tetranuclear Ni(II) cubane complexes different alcohols (methanol, ethanol, propanol, butanol, pentanol) were mounted. Magnetic interaction of Ni(II) ions is mediated by two oxygen bridges. Due to the fine structural changes by mounting different ligands values of the parameters of magnetic interaction and ground state are changed as well as the position of the maximum in the $\chi T(T)$ curve. In some of the complexes unexpected high maximum in the $\chi T(T)$ curve, above 20 emuK/molOe is observed. Reported significantly high $\chi T(T)$ maxima come from the quadratic spin-spin interactions depicted in the ZFS term as a consequence of influence of the structural distortions and intermolecular interactions on the magnetic environment of Ni(II) ions. Magneto-structural correlations between the parameters of magnetic interaction and three structural features: average Ni–O–Ni angle, average angle between O-Ni-O planes and the average angle between one O-Ni-O plane and Ni..Ni vector are shown. These correlations can be viewed as different representations of structural features that influences the overlap of the orbitals and therefore to the character and the value of the magnetic superexchange interaction. As dicubane Ni(II) complexes possess the same Ni.O..Ni..O structural motif through which the exchange interaction is realized, it is expected that dicubane complexes will follow the same linear correlation. However, different coordination of Ni(II) and therefore different magnetic environment od Ni as well as greater structural distortions in dicubane complexes

result that this correlation is not valid.

Magnetic interaction of Cr(III) mediated by the long diamagnetic O–Nb$^{(V)}$–O bridge

The correlation between the crystal structure and the magnetic behavior is also analyzed in structurally more complicate situation were the magnetic interaction is mediated by the bridge consisting of more than one atoms. Therefore, magneto-structural correlations are investigated in three novel comlexes with Cr(III) dimers in which interaction of Cr(III) is mediated by the diamagnetic O–Nb$^{(V)}$–O bridge. Fine structural changes are achieved by mounting different ligands (bipyridine, phenanthroline, terpyridine) to the magnetic Cr(III) centers. It is found out that strong antiferromagnetic interaction, -18 K, can be mediated by the diamagnetic O–Nb$^{(V)}$–O bridge. This is particularly interesting as the distance between chromium ions over the bridge is as large as 7.4Å . Structural feature that is changing in the investigated complexes are the angles between chromium, oxygen and niobium. Deviation of the linearity around oxygen in the bridge results in weakening the strength of the antiferromagnetic interaction of Cr(III) ions.

Magnetic interaction of Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) mediated by the oxalate anion

Another possibility to study molecular design with desired magnetic properties is changing the metal center in the complex. By changing the metal center orbitals that contribute to the magnetic interaction are changed resulting in different strength and character of the interaction. With this motivation a series of novel heterometallic complexes consisting of Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) dimers and Cr(III) monomers was investigated. In each of the dimers metal centers are bridged by the oxalate anion which is almost planar what favors the potential magnetic interaction. Magnetic behavior of these complexes is not governed by a single, dominant, factor. The strength and the character of the magnetic interaction is influenced by different factors: kind of ligand, distortion of the metal coordinate environment, distance between metal centers, deviation of planarity in the oxalate bridge. Investigation show that in homometallic Ni(II), Co(II) and Mn(II) dimers with oxalate anion in the bridge antiferromagnetic interaction is mediated, while in Cu(II) dimers antiferromagnetic and ferromagnetic interaction can be mediated.

Sadržaj

Sadržaj

Uvod **2**

1 Magnetizam kompleksnih spojeva **3**

1.1 Povijesni put opažanja pojave magnetizma 3

1.2 Osnovni pojmovi 5

1.3 Molekulski magnetizam 10

1.4 Magnetno-strukturne korelacije 11

2 Modeliranje magnetskih interakcija **16**

2.1 Magnetska međudjelovanja u molekulskom magnetizmu 16

2.2 Programi za računanje 21

3 Istraživani spojevi **23**

3.1 Uvod 23

3.2 Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II) kubanske strukture 23

3.3 Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II) dikubanske strukture 28

3.4 Cr(III) premošćeni –O–$Nb^{(V)}$–O– mostom 31

3.5 Kompleksni spojevi M_2Cr_2 (M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II)) s oksalatnim anionom u mostu 35

4 Mjerni uređaj i postupak mjerenja **39**

4.1 SQUID magnetometar 39

4.2 Postupak mjerenja 41

5 Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II) **43**

5.1 Kompleksni spojevi kubanske strukture 43

5.2 Kompleksni spojevi dikubanske strukture 65

6 Cr(III) premošćeni –O–Nb$^{(V)}$–O– mostom 72

6.1 Rezultati 72

6.2 Rasprava 80

7 Kompleksni spojevi M_2Cr_2 (M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II)) s oksalatnim anionom u mostu 87

7.1 Rezultati 87

7.2 Rasprava 99

Zaključak 106

Bibliografija 107

Prilozi 115

Uvod

Kompleksni spoj građen je od središnjeg iona (obično metalnog) koji je okružen određenim brojem atomskih skupina (molekula ili iona) koje nazivamo ligandi. Istraživanje kompleksnih spojeva je interdisciplinarno istraživanje u kojem sudjeluju fizičari i kemičari. Kompleksni spojevi su zanimljivi znanstvenoj zajednici radi temeljnog istraživanja magnetskih međudjelovanja i radi moguće primjene kao molekulskih magneta. Sinteza novih kompleksnih spojeva je unapredovala te je moguće dizajnirati spojeve mnogih poželjnih kristalnih struktura. Metalni centri u molekuli su međusobno povezani dijamagnetskim (najčešće organskim) mostovima preko kojih se prenosi magnetsko međudjelovanje superizmjene. Kristalna građa ima važnu ulogu u definiranju karaktera i vrijednosti magnetskih međudjelovanja te stoga proučavanje veze između magnetskog ponašanja i kristalne strukture predstavlja izazov. Strukturne promjene se najčešće postižu tako da se na metalni centar vežu različiti ligandi što onda dovodi do finih promjena strukture. Poznavajući način, kako pojedine karakteristike kristalne strukture utječu na magnetsko ponašanje, moguće je finim ugađanjem strukture dizajnirati molekule sa željenim magnetskim svojstvima (međudjelovanje, osnovno stanje, temperaturno ponašanje, itd.).

S namjerom daljnjeg razumijevanja utjecaja kristalne strukture na magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva u ovoj se disertaciji proučavaju novi tetranuklearni spojevi Ni(II) u kojima su kao ligandi na magnetske centre nikla vezani različiti alkoholi (metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol). Vezanjem različitih alkohola kao liganada postižu se fine promjene kristalne strukture. Ioni Ni(II) magnetski međudjeluju preko dva kisikova mosta. Također se proučava povezanost kristalne strukture i magnetskog ponašanja u strukturno kompliciranijoj situaciji kada se magnetsko međudjelovanje prenosi preko dijamagnetskog mosta koji se sastoji od više atoma. Razmatra se veza između strukture i magnetskih svojstava novih dimera Cr(III) u kojima Cr(III) međudjeluju preko dijamagnetskog mosta O–$Nb^{(V)}$–O. Fine promjene kristalne strukture ove skupine spojeva postižu se promjenom liganada (bipiridin, fenantrolin, terpiridin) vezanih

na magnetske centre Cr(III). Drugi način proučavanja dizajna molekula sa željenim magnetskim svojstvima jest mijenjanje metalnog centra u kompleksnom spoju. Zamjenom metalnog centara mogu se mijenjati orbitale koje sudjeluju u međudjelovanju izmjene, a time se mijenja i karakter i jakost međudjelovanja. U tu svrhu proučava se niz novih heterometalnih kompleksnih spojeva koji se sastoje od dimera Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) i monomera Cr(III). Svaki od metala u dimeru Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) povezan je preko oksalatnog aniona, $C_2O_4^{2-}$, u mostu koji je skoro planaran, što pogoduje magnetskom međudjelovanju.

U prvom poglavlju je dan povijesni put opažanja magnetizma, osnovni pojmovi u magnetizmu, značaj molekulskog magnetizma u znanstvenom istraživanju i motivacija za proučavanja magnetno-strukturnih korelacija u okviru pojedinačnih primjera nekih dosad opaženih magnetno-strukturnih korelacija. U drugom poglavlju dana je teorija kojom se modeliraju magnetska međudjelovanja u molekulskom magnetizmu. U trećem poglavlju dane su kristalografske značajke istraživanih spojeva kao i pregled dosadašnjih magnetskih istraživanja pojedinih skupina kompleksnih spojeva. U četvrtom poglavlju naveden je mjerni uređaj i postupak mjerenja. U petom, šestom i sedmom poglavlju prikazani su rezultati istraživanja pojedinih skupina kompleksnih spojeva uz diskusiju dobivenih rezultata. U zaključku su sažeto izneseni rezultati istraživanja.

Poglavlje 1

Magnetizam kompleksnih spojeva

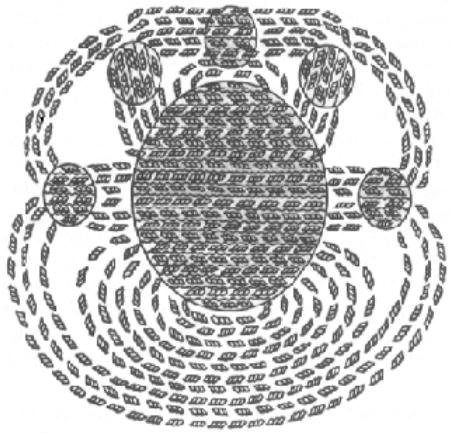
1.1 Povijesni put opažanja pojave magnetizma

Magnetizam je pojava koja je od samog otkrića oduševljavala ljude svojom mističnošću. Povjesničari znanosti sa zapada smatraju da su stari Grci prvi na starom kontinentu otkrili magnetsku željeznu rudu (magnetit) Fe_3O_4. To se otkriće spominje u njihovim spisima oko 800. godine prije Krista. Ovaj mineral, koji u prirodnom stanju snažno privlači željezo, nađen je u pokrajini *Magnesia* i od tud najvjerojatnije magnetizam vuče svoje ime, premda rimski filozof Plinije tvrdi da je magnet dobio ime po pastiru koji ga je otkrio, Magnesu. Vjeruje se da je magnetizam na dalekom istoku bio poznat mnogo ranije nego u Europi. U starim kineskim spisima, iz oko 4000. godina prije Krista, spominje se materijal koji bi odgovaro magnetitu [1].

Prvi izum, koji svoje djelovanje temelji na magnetskoj prirodi, je kompas. Vrijeme i mjesto izuma kompasa još uvijek je sporno među povjesničarima. Najzastupljenije je mišljenje da je kompas izumljen u Kini, no različiti izvori govore o različitim razdobljima izuma, jedni oko 2637. godine prije Krista, dok drugi oko 1100. godine poslije Krista. Neki manje pouzdani izvori tvrde da su kompas donijeli moreplovci u Kinu u trinaestom stoljeću, a sam izum je talijanskog ili arapskog podrijetla. U svakom slučaju, kompas je zasigurno bio poznat u Europi od dvanaestog stoljeća [1].

Francuski učenjak Petrus Peregrinus 1269. godine piše raspravu "Epistola de magnete", u kojoj iznosi zaključak da se magnet sastoji od dva pola te da se istoimeni polovi magneta odbijaju, a suprotni privlače, upotrijebivši po prvi put u povijesti termin *magnetski pol*. Same zakone privlačenja nije eksplicitno iznio, no isti se iz rasprave mogu iščitati induktivnim zaključivanjem. Ocem magnetizma smatra se engleski fizičar i filozof William Gilbert. On je 1600. godine obja-

vio poznatu knjigu: *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure* (O magnetu i magnetskim tijelima te o velikom magnetu Zemlje). U ovom remek-djelu, koje je pisao punih 17 godina, opisuje mnoge svoje eksperimente sa svojim modelom zemlje. Na temelju svojih eksperimenata je zaključio da je Zemlja magnet i da je to razlog zakretanja igle kompasa (do tog vremena vjerovalo se da je uzrok zakretanja kompasa zvijezda vodilja (Polaris) ili veliki magnetski otok na sjevernom polu). Gilbertove ideje su spoj znanosti i mita. S jedne strane odbacuje teoriju magnetizma zasnovanu na nekom kognitivnom rezoniranju, dok s druge strane priznaje da se njegov model može primijeniti i na elektricitet i možda ipak znanstveno objasniti, no njegovi argumenti spomenute poveznice nisu uvjerljivi. Potaknut Gilbertovim djelom Rene Descartes je prvi iznio opsežnu teoriju magnetizma koju je elaborirao u svojem djelu *Principia*. On je predočio magnetsko privlačenje, odnosno odbijanje, na način sličan linijama magnetskog polja, slika 1.1. Sa svojom teorijom Descartes je tvrdio da može interpretirati sve poznate magnetske pojave toga vremena. Iz današnje perspektive Descartes zasigurno nije mogao interpretirati sve poznate magnetske pojave toga vremena, no tvrdnja je u znanstvenoj zajednici toga vremena prihvaćena isključivo zbog Descartesovog ugleda [1]. Do odgovora na pitanje zašto su tvari magnetične dolazi tek u 20. stoljeću u okviru novih spoznaja koje je iznjedrila kvantna fizika.



Slika 1.1: Prva teorija magnetizma: Descartove petlje su prikazane kako idu kroz Zemlju (centar sfere) u magnetsko tijelo te oko njega [1].

Do boljeg razumijevanja magnetizma dolazi od sredine 18. stoljeća. Najprije je elektricitet promatran u okviru teorije fluida (B. Franklin) koja je interpretirala statički naboj kao nedostatak ili višak električnog fluida. Povezivanje i razumijevanje odnosa između elektriciteta i magnetizama započelo je 1820. godine radom danskog fizičara Hansa Christiana Oersteda koji je otkrio, više ili manje slučajno, da električna struja može utjecati na iglu kompasa. Ovaj eks-

periment je danas poznat kao Oerstedov pokus. Otkriće se vrlo brzo proširilo u znanstvenim krugovima svih civiliziranih zemalja tadašnjeg svijeta i potaknulo brojne znanstvenike na intenzivnije proučavanje veze između električne struje i magnetizma. Iste godine je André-Marie Ampere otkrio da je magnetsko polje kružne petlje povezano sa strujom koja teče obodom petlje, dok su istovremeno Jean-Baptiste Biot i Félix Savart formulirali jednadžbu kojom se računa magnetsko polje oko žice kojom teče struja, danas poznatu kao Biot-Savartov izraz. Michael Faraday prvi je upotrijebio termin magnetsko polje. U svojim istraživanjima 1831. godine je utvrdio da vremenska promjena magnetskog toka kroz petlju žice inducira napon na njenim krajevima. No Faraday nije razmišljao o teorijskoj pozadini svojih eksperimenata te nije napisao niti jednu jednadžbu tijekom svoga života. James Clerk Maxwell ujedinio je rezultate u poznate Maxwellove jednadžbe sjedinivši tako elektricitet i magnetizam u elektromagnetizam [1].

1.2 Osnovni pojmovi

Primijenimo li magnetizirajuće polje $\vec{H}$ na uzorak, magnetski odziv materijala na primijenjeno polje se naziva magnetska indukcija (magnetsko polje) B. Veza između B i H u CGS sustavu dana je s:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} \tag{1.1}$$

gdje je $\vec{M}$ magnetizacija uzorka koja ovisi o magnetskim momentima pojedinih konstituenata. Magnetizacija je vektorska suma svih magnetskih momenata podijeljena s volumenom:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{V} \left[\frac{emu}{cm^3}\right] \tag{1.2}$$

Elektroni se u atomu gibaju oko jezgre i stvaraju dipolni moment. Kako elektron u atomu može zauzeti samo određena stanja, što proizlazi iz rubnih uvjeta Schrodingerove jednadžbe, stanje mu je određeno s tri kvantna broja: glavnim kvantnim brojem n, orbitalnim l i magnetskim m_l. Iznos orbitalne kutne količine gibanja određen je orbitalnim kvantnim brojem l i iznosi:

$$|\vec{L}| = \hbar\sqrt{L(L+1)} \tag{1.3}$$

gdje je $\hbar$ Planckova konstanta. Orijentacija orbitalne kutne količine gibanja u magnetskom polju je kvantizirana magnetskim kvantnim brojem, m_l, koji poprima vrijednosti od $-l$ do $+l$. Komponenta orbitalne kutne količine gibanja u smjeru magnetskog polja iznosi $m_l\hbar$, a iznos magnetskog dipolnog momenta u smjeru polja:

$$|\vec{m}_L| = -\mu_B m_l \tag{1.4}$$

gdje je μ_B Borhov magneton koji iznosi $\frac{eh}{4\pi m_e}$. Stanje elektrona u atomu je određeno s još dva kvantna broja koja odgovaraju spinu elektrona, s i m_s . Iznos količine gibanja koja dolazi od spina je:

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)} \tag{1.5}$$

gdje je s spinski kvantni broj. Spin elektrona također nosi magnetski moment. Spinski magnetski moment u smjeru polja iznosi:

$$|\vec{m}_S| = -g_e \mu_B m_s \tag{1.6}$$

gdje je g_e žiromagnetski omjer koji je približno jednak 2. Ukupni magnetski moment je zbroj magnetskih momenata koji dolaze od orbitalnog i spinskog doprinosa. Dakle, poznavajući g-faktor možemo izračunati iznos magnetskog momenta zbrajanjem orbitalnog i spinskog doprinosa. No za neke metalne ione izmjereni magnetski moment više odgovara onomu koji daje jednadžba 1.5. Navedena pojava naziva se zamrznuće orbitalne količine gibanja i posljedica je električnog polja generiranog okolnim ionima u kristalu koji uvjetuju da su orbitale jako vezane za kristalnu rešetku i time onemogućuju orijentaciju magnetskih momenata u smjeru polja te tako ne doprinose opaženom magnetskom momentu. U atomima s više od jednog elektrona elektroni popunjavaju atomske orbitale počevši od energijski najniže orbitale na način da se postiže minimalna energija. Ukupna valna funkcija elektrona je antisimetrična na zamjenu dva elektrona. Stoga, najviše dva elektrona, pritom suprotnog spina, mogu popunjavati istu atomsku orbitalu. Ovo se ograničenje naziva Paulijev princip isključenja. Najniža energijska konfiguracija više elektronskog sustava može se odrediti koristeći *tzv.* Hundova pravila.

Podrijetlo magnetizma je dakle kvantne prirode. Svojstva materijala uslijed primjene magnetskog polja nisu definirana samo vrijednostima magnetizacije ili magnetske indukcije, vrijednosti same po sebi ne sadrže kvalitativnu informaciju o materijalu. Stoga je potrebno pronaći, odnosno definirati fizikalnu veličinu koja povezuje magnetizaciju s primijenjenim poljem na način da kvantitativna vrijednost iste fizikalne veličine kvalitativno ocrtava vrstu magnetskog ponašanja materijala. Ta fizikalna veličina se naziva magnetska susceptibilnost te se definira kao derivacija magnetizacije po primijenjenom polju:

$$\chi = \frac{dM}{dH} \tag{1.7}$$

te predstavlja odziv materijala na primijenjeno polje. U situaciji kada je magnetizacija M linearno ovisna o polju H, susceptibilnost je samo omjer magnetizacije i polja, što se onda iz

mjerenja lako računa:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.8}$$

Relacija između M i H se naziva (magnetska) susceptibilnost, a relacija između B i H naziva se magnetska permeabilnost.

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{1.9}$$

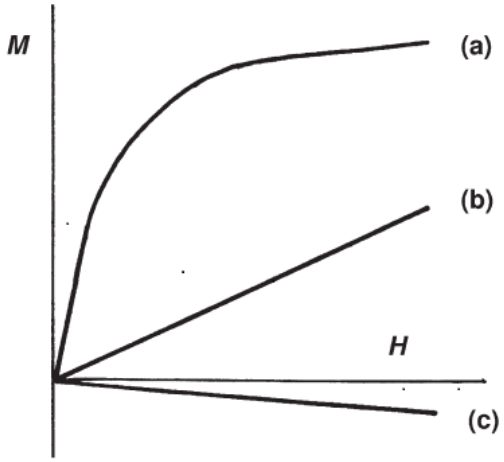
Veza između μ i χ u CGS jedinicama je:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 4\pi\chi \tag{1.10}$$

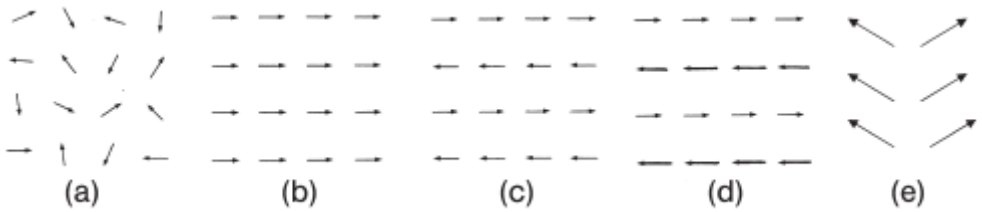
Materijali općenito pokazuju različito magnetsko ponašanje i ovisno o predznaku susceptibilnosti svrstavaju se u različite skupine. Materijali za koje je $\chi < 0$ kažemo da pokazuju *dijamagnetsko* ponašanje, a za materijale za koje je $\chi > 0$ kažemo da pokazuju *paramagnetsko* ponašanje (slika 1.2). Promjena orbitalnog gibanja uslijed primjene vanjskog polja uzrokuje dijamagnetski efekt. Prema Lenzovom pravilu, prisustvom magnetskog polja, inducira se dodatna struja u smjeru suprotnom polju koja smanjuje inducirani magnetski moment. Dijamagnetizam je slaba pojava koja najčešće predstavlja samo korekciju magnetskog momenta koji potječe od drugih, značajnijih doprinosa. Pascal je dao grubi empirijski izraz za dijamagnetski doprinos molekule:

$$\chi^D = kM_r \cdot 10^{-6} \frac{emu}{mol} \tag{1.11}$$

gdje je M_r molarna masa, a k faktor koji iznosi 0.4-0.5. Ovaj izraz se temelji na pretpostavci da je dijamagnetska susceptibilnost aditivna i da se χ^D može izraziti kao suma dijamagnetskih doprinosa pojedinih atoma konstituenata. Paramagnetsko ponašanje opaža se u materijalima u kojima atomi ili ioni imaju magnetske momente koji nemeđudjeluju. Kao što je gore navedeno, vrijednosti magnetskog dipolnog momenta su kvantizirane te je stoga i energija dipola u magnetskom polju, $E = -\vec{m} \cdot \vec{H}$, kvantizirana. Koristeći ove energijske razine računom se pokazuje da magnetizacija paramagnetskih materijala opada s temperaturom kao $1/T$. Ova ovisnost poznata je kao Curiev zakon. Pojedini materijali pokazuju pojavu spontane magnetizacije bez prisustva vanjskog magnetskog polja koju karakterizira uređenje spinova te tada govorimo o magnetski uređenim stanjima. U okviru magnetski uređenih stanja razlikujemo tri vrste uređenja: *feromagnetsko, antiferomagnetsko, ferimagnetsko*, slika 1.3.



Slika 1.2: Ovisnost magnetizacije o polju za (a) feromagnetske, (b) paramagnetske, (c) dijamagnetske materijale [2]



Slika 1.3: Uređeni i neuređeni magnetski momenti: (a) paramagneti; (b) feromagneti; (c) antiferomagneti; (d) ferimagneti; (e) nagnuti antiferomagneti [2]

Magnetski momenti orijentiraju se u uređeno stanje jer im je to energijski povoljno. Jake unutarnje interakcije magnetskih momenata vode k orijentaciji spinova u određenom smjeru usprkos njihovoj termičkoj energiji. Energija međudjelovanja dvaju magnetskih dipola dana je izrazom:

$$E_{dipol-dipol} = \frac{\mu_0}{4\pi}\frac{\vec{m_1}\cdot\vec{m_2}}{r^3} - \frac{3(\vec{r}\cdot\vec{m_1})(\vec{r}\cdot\vec{m_2})}{r^5} \tag{1.12}$$

gdje je $\vec{r}$ vektor od prvog do drugog dipola. Za magnetske dipole udaljene oko 1 Å dane izrazima 1.4 i 1.6 energija (1.12) reda je 0.05 meV, odnosno 1 K.

Magnetski uređena stanja u kompleksnim spojevima opažaju se na različitim temperaturama koje mogu biti i više od sobne. Stoga ona ne dolaze od energijskog doprinosa dipol-dipol međudjelovanja, već su posljedica međudjelovanja spinova koji dolaze od Paulijevog principa, od elektrostatskog (Coulombovog) odbijanja i od preskoka elektrona. Prema Paulijevom principu elektroni istog spina se izbjegavaju što kao posljedicu ima manju vjerojatnost da će biti blizu

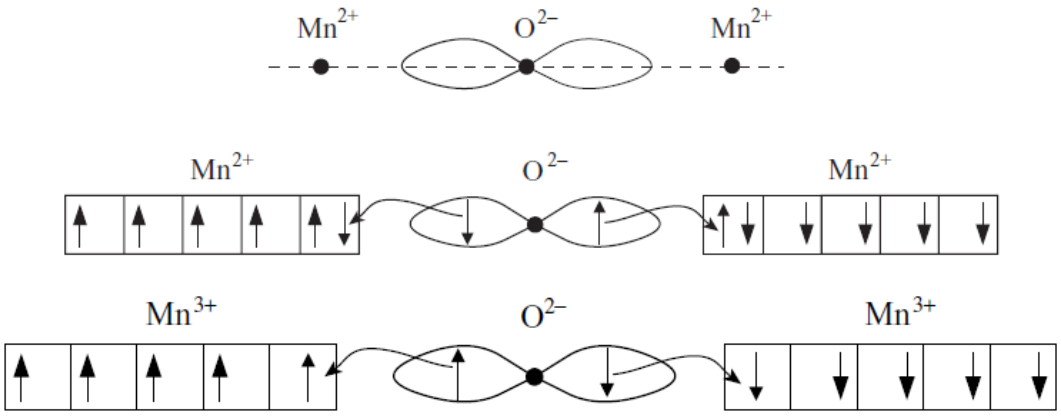
jedno drugom nego elektroni suprotnog spina. Na taj način Paulijev princip utječe na elektrostatsko odbijanje. Ovakav energijski doprinos nazivamo Coulombova izmjena. Isto tako elektron neće preskočiti na mjesto gdje već postoji elektron istoga spina. Na taj način Paulijev princip utječe na preskoke elektrona. Ovaj energijski doprinos nazivamo kinetička izmjena. Kada Coulombova izmjena i kinetička izmjena doprinose istovremeno onda govorimo o dvostrukoj izmjeni. Spinovi se mogu orijentirati svi u istom smjeru i tada govorimo o *feromagnetskom* uređenju ili se mogu orijentirati na način da se međusobno poništavaju, u tom slučaju govorimo o *antiferomagnetskom* uređenju. Prema Heisenbergovoj teoriji energija međudjelovanja spinova dva atoma je jednaka:

$$E_{ij} = -2J_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \tag{1.13}$$

gdje je J_{ij} integral izmjene, koji je to veći što je prekrivanje elektronskih oblaka i i j atoma veće:

$$J = \int \Phi_i(1)\Phi_j(2)\frac{e^2}{r}\Phi_j(1)\Phi_i(2)dr \tag{1.14}$$

Ako je $J_{ij} > 0$ spinovi svih atoma orijentirat će se paralelno kako bi minimizirali energiju međudjelovanja te će takav materijal pokazivati feromagnetsko ponašanje. Ako je $J_{ij} < 0$ spinovi se orijentiraju antiparalelno, međudjelovanje je antiferomagnetsko i kao rezultat toga antiferomagnetski materijali imaju rezultantnu magnetizaciju nula. Iznad određene temperature termička energija nadvladava energiju međudjelovanja spinova i materijali se ponašaju paramagnetski.



Slika 1.4: Interakcija superizmjene u MnO [3]

U kompleksnim spojevima gore navedena (direktna) izmjena rijetko je značajna jer su magnetski centri međusobno previše udaljeni. Međutim, izmjena tada ide preko orbitala medijatora (najčešće organskog) te tada govorimo o superizmjeni. Međudjelovanje superizmjene prikazano je na primjeru MnO na slici 1.4. Ukoliko je energijski povoljno, valentni elektroni Mn^{2+}

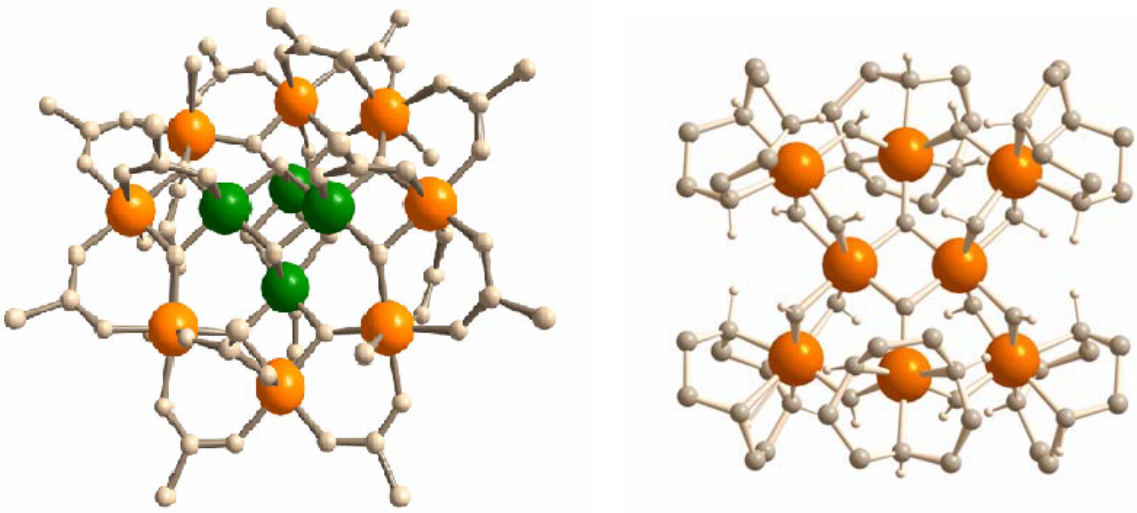
i O^{2-} tvorit će kovalentnu vezu kroz donaciju elektrona O^{2-} praznoj orbitali od Mn^{2+}. Prema Hundovu pravilu svi spinovi od Mn^{2+} su u istom smjeru. Prema tome susjedni O može donirati samo elektron smjera spina. Ako drugi ion Mn^{2+} u lancu ima spinove orijentirane suprotno od prvog iona Mn^{2+}, O^{2-} će donirati elektron spina suprotne orijentacije. Na taj način O^{2-} ima ulogu medijatora međudjelovanja dva iona Mn^{2+}.

1.3 Molekulski magnetizam

U prethodnom poglavlju uvedeni su osnovni pojmovi kojima se opisuju magnetska svojstva materijala. Njima se opisuju makroskopska i mikroskopska magnetska svojstva. Mi ćemo proučavati materijale čija magnetska svojstva potječu od magnetizma na razini molekule. Molekulski magnetizam je interdisciplinarno područje koje se intenzivno proučava posljednjih desetljeća. Pioniri istraživanja molekulskog magnetizma bili su upravo fizičari, a među njima posebno su se istaknuli J. H. Van Vleck i P. W. Anderson. Prvi otkriveni molekulski magnet na sobnoj temperaturi bio je $V(TCNE)_2 \cdot xCH_2Cl_2$, gdje je TCNE= tetracianoetilen [4]. Magnetizam na razini molekule potječe od magnetskih centara u molekuli. Magnetski centri su najčešće metalni ioni koji imaju nesparene elektrone u valentnoj ljusci (metalo-organski/kompleksni spojevi) ili, rjeđe, slobodni radikali u čisto organskim molekulama. Ovi posljednji imaju posebno ime-organski magneti. Metalni centri su povezani organskim ligandima koji tvore organski omotač. Organski dio metalo-organskog spoja ima dvostruku ulogu: stabilizacija molekule (mogućnost da kao takva postoji) i barijera od mogućih međudjelovanja molekula. Magnetske molekule kod kojih nema magnetskog međudjelovanja među molekulama nazivaju se jednomolekulski magneti. Kod njih se molekula ponaša kao zasebni magnet. Najpoznatiji primjeri jednomolekulskih magneta su $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$, koji sadrži $4Mn^{4+}$ iona (S=3/2) i $8Mn^{3+}$ iona (S=2) (što rezultira u ukupni spin **S**=10; Mn ioni su povezani preko O^{2-} iona) te [(1,4,7-Triazacyclononan)$_6$ $Fe_8(O_2)$ $(OH)_{12}(H_2O)$] koji također ima spin **S**=10 (slika 1.5).

Molekule s magnetskim centrima zanimljive su znanstvenoj zajednici radi temeljnog istraživanja kvantnih pojava povezanih s magnetizmom, kao što je međudjelovanje magnetskih centara u molekuli, te zbog mogućih primjena (jedno)molekulskih magneta [5]. U okviru mogućih primjena proučavaju se u računalnoj industriji kao potencijalni materijali za pohranu informacija, gdje bi jedna ili nekoliko molekula predstavljale jedan bit, te bi se tako postigla golema gustoća zapisa u tvrdom disku računala. Predviđa se da će standardnu 0-1 aritmetiku računala zami-

jeniti kvantna računala čija će se aritmetika zasnivati na stanjima kvantnog sustava. Upravo su molekulski magneti kandidati za realizaciju tih tzv. kvantnih bitova (qubit-a). Molekulski magneti proučavaju se i u okviru primjene u medicini (pametna dostava lijekova, uništavanje tumorskog tkiva). Sinteza novih kompleksnih spojeva je uznapredovala te je moguće dizajnirati spojeve mnogih poželjnih kristalnih struktura. Metalni centri u molekuli međusobno su povezani dijamagnetskim (najčešće organskim) mostovima preko kojih se prenosi magnetsko međudjelovanje superizmjene. Kristalna građa ima važnu ulogu u definiranju karaktera i vrijednosti magnetskih međudjelovanja te je stoga zanimljivo proučavati veze između magnetskog ponašanja i kristalne strukture. Poznavajući način kako pojedine karakteristike kristalne strukture utječu na magnetsko ponašanje moguće je finim ugađanjem strukture dizajnirati molekule sa željenim magnetskim svojstvima (međudjelovanje, osnovno stanje, temperaturno ponašanje, itd.).



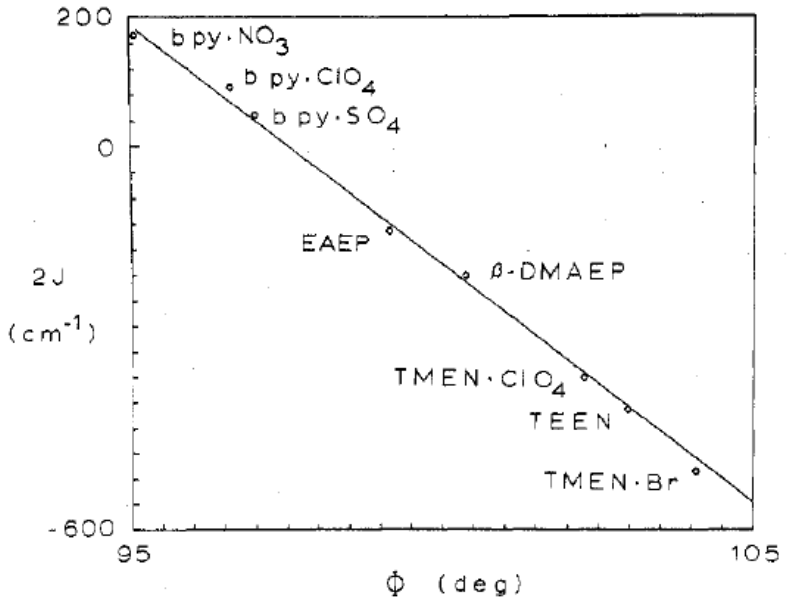
Slika 1.5: Lijevo: $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_16(H_2O)_4]$. Zelene kuglice su Mn^{4+} ioni, a narančaste Mn^{3+} [6]; Desno: $[(1,4,7-Triazacyclononan)_6Fe_8(O_2)(OH)_{12}(H_2O)]$. Narančaste kuglice su ioni Fe^{3+} [6]

1.4 Magnetno-strukturne korelacije

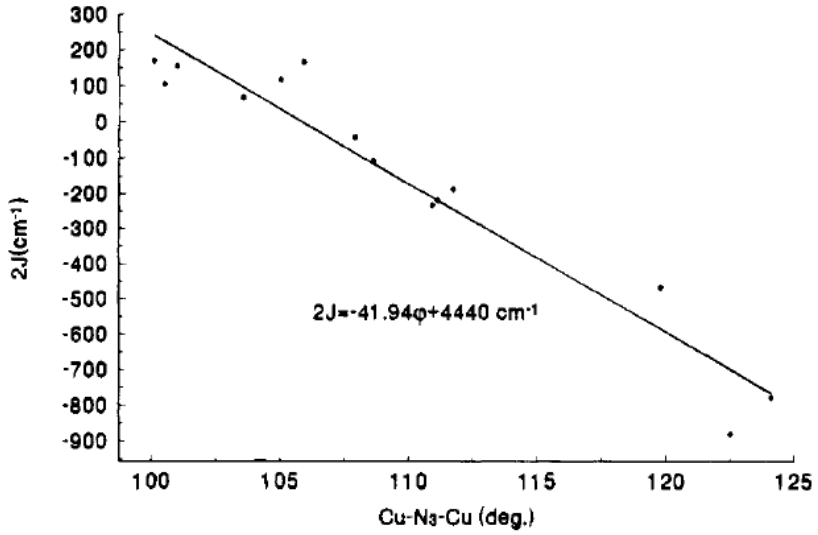
Poznavanje korelacija između magnetskih parametara i kristalne strukture važno je za dizajn molekula s određenim magnetskim svojstvima. Za isti strukturni motiv istražuje se kako su geometrijske karakteristike povezane s parametrima magnetskih međudjelovanja. Male promjene kristalne strukture najčešće se postižu vezanjem različitih liganada na metalni centar. Magnetsko međudjelovanje ovisi o vrsti i valenciji metalnih centara koji međudjeluju putem različitih orbitala koje sudjeluju u međudjelovanju izmjene [7]. U okviru ove disertacije pro-

učavani su kompleksni spojevi čiji magnetizam potječe od elektrona iz d-ljuske. d-orbitale prijelaznih metala su lokalizirane, stoga je međudjelovanje opisano direktnom izmjenom malo značajno ako ioni nisu međusobno bliski. Međudjelovanje u ovim kompleksnim spojevima ide preko dijamagnetskih orbitala medijatora. Medijatori su najčešće nemetali, no mogu biti i dugački mostovi koji se sastoje i od metala. U idealnom slučaju kada se međudjelovanje dvaju magnetskih centara prenosi preko jednog nemagnetskog medijatora, ako je geometrija veze takva da dva magnetska centra i nemagnetski medijator čine ispruženi kut, (180^0), preklapanje elektronskih orbitala prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje magnetskih centara. U slučaju kada dva magnetska centra i nemagnetski medijator zatvaraju kut od 90^0, preklapanja elektronskih orbitala prenosi feromagnetsko međudjelovanje. Za svaku kombinaciju međudjelovanja metalnih centara i za pojedine medijatore očekuju se različite magnetno-strukturne korelacije. Postavljanje empirijskih korelacija svodi se na otkrivanje veze između magnetskog parametra i geometrijske karakteristike metal-medijator-metal mosta (kutovi i udaljenosti u mostu) koja se može dobro aproksimirati nekom, najčešće linearnom, ovisnošću. Kako su metalni centri najčešće povezani s više mostova preko kojih se međudjelovanje prenosi, onda se kao geometrijski čimbenik mosta u korelaciji uzima prosječna vrijednost te geometrijske karakteristike (to je opravdano jer se pretpostavlja dobra aproksimacija linearnom ovisnošću). U nastavku su dani primjeri nekih magnetno-strukturnih korelacija.

Najjednostavniji metalni centar za magnetsko međudjelovanje je Cu(II) koji ima spin 1/2 i magnetski međudjeluje samo preko orbitale $d_{x^2-y^2}$. Zbog jednostavnosti metalnog centra Cu(II) u dimerima Cu(II) uočene su prve magnetno-strukturne korelacije koje su potom opravdavane i teorijskim računima. Na slikama 1.6 i 1.7 su prikazane magnetno-strukturne korelacije opažene u dimerima Cu(II) između vrijednosti magnetskog međudjelovanja Cu(II) metalnih centara $2J$ te kuta koji zatvaraju ti metalni centri i atom medijatora međudjelovanja superizmjene. Na slici 1.6 prikazana je magnetno-strukturna korelacija u dimerima Cu(II) u kojima su Cu(II) premošćeni atomima kisika, dok je na slici 1.7 prikazana korelacija u spojevima u kojima su Cu(II) premošćeni atomima dušika.



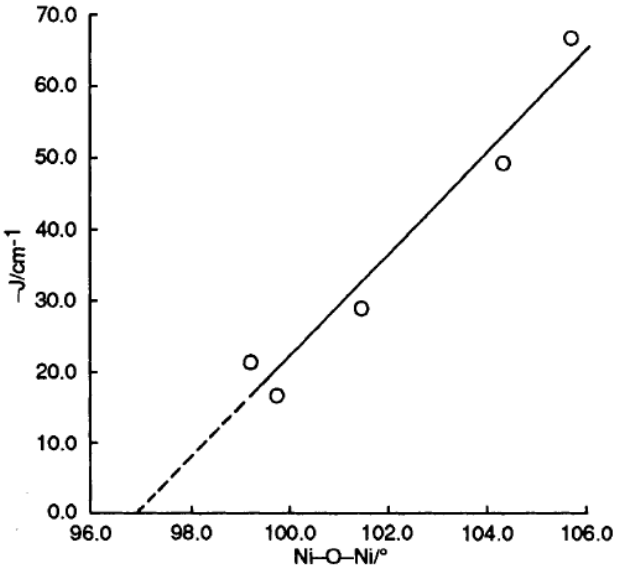
Slika 1.6: Korelacija između vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja $2J$ i kuta Φ između Cu-O-Cu u dimerima Cu(II). [8]



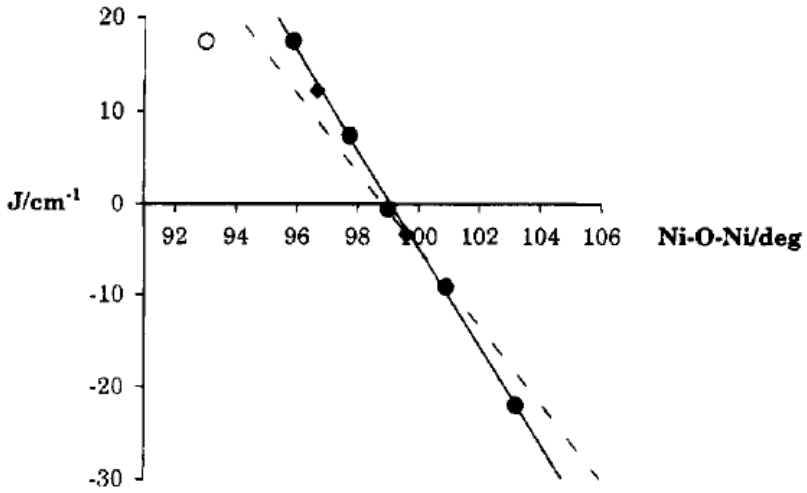
Slika 1.7: Korelacija između vrijednosti magnetskog međudjelovanja $2J$ i najvećeg kuta u Cu-N_3-Cu mostu u dimerima Cu(II). [9]

Kod iona Ni(II), za razliku od Cu(II) postoji jedan nespareni elektron više što rezultira spinom $S = 1$. Kod metalo-organskih spojeva Ni(II) također su opažene magnetno-strukturne korelacije između vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja J i kuta koji zatvaraju ioni Ni(II) s medijatorom O. Na slici 1.8 prikazana je opažena magnetno-strukturna korelacija u dimerima Ni(II), dok je na slici 1.8 prikazana opažena magnetno-strukturna korelacija između istih metalnih centara i istog medijatora, no za tetranuklearne kompleksne spojeve Ni(II). Može

se dakle primijetiti da se magnetno-strukturne korelacije mogu promatrati i u kompleksnim spojevima koji sadrže više metalnih centara. U takvim spojevima postoji više kanala preko kojih se međudjelovanje prenosi i više međudjelovanja među magnetskim centrima. I u ovim kompleksnim spojevima se opažaju linearne ovisnosti između magnetskih parametara i geometrijskih karakteristika. Sukladno kristalnoj strukturi može su pretpostaviti da su neka magnetska međudjelovanja metalnih centara približno jednaka te se može promatrati veza tih približno istih međudjelovanja i kristalne strukture. Pri tome se za geometrijsku karakteristiku opet uzima prosječna vrijednost (primjerice prosječni kut) koji odgovara putevima tih međudjelovanja.

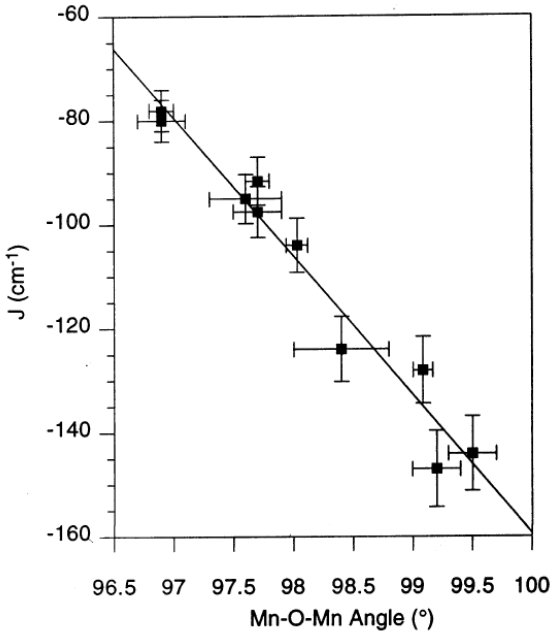


Slika 1.8: Korelacija između vrijednosti magnetskog međudjelovanja $-J$ i kuta Ni-O-Ni u dimerima Ni(II). [10]

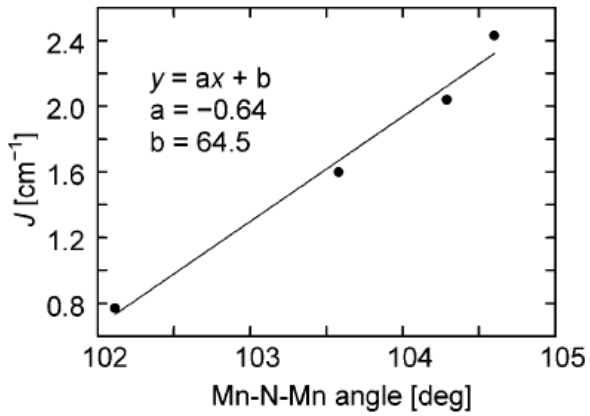


Slika 1.9: Korelacija između vrijednosti magnetskog međudjelovanja J i prosječnog kuta Ni-O-Ni u tetranuklearnim spojevima Ni(II). [11]

Isti metalni centar ovisno u kojem se oksidacijskom stanju veže, ima različiti spin. Sukladno tome različita je veza između parametara magnetskog međudjelovanja i strukture za isti metalni centar u različitim oksidacijskim stanjima. Na slikama 1.10 i 1.11 prikazane su magnetno-strukturne korelacije u dimerima mangana u oksidacijskom stanju IV (što rezultira spinom $S = 3/2$) na slici 1.10 i u oksidacijskom stanju II (spina $S = 5/2$) na slici 1.11. U okviru ove disertacije u istraživanim kompleksnih spojevima, uz korelaciju između parametara magnetskih međudjelovanja J i prosječnog kuta preko kojeg se prenosi međudjelovanje, magnetno-strukturne korelacije će se razmatrati kao cjeloviti utjecaj deformacije strukture četverokuta kojeg tvore magnetski centri i medijatori.



Slika 1.10: Korelacija između vrijednosti magnetskog međudjelovanja J i kuta Mn(IV)-O-Mn(Iv) u dimerima Mn(IV). [12]



Slika 1.11: Korelacija između vrijednosti magnetskog međudjelovanja J i kuta Mn(II)-N-Mn(II) u dimerima Mn(II). [13]

Poglavlje 2

Modeliranje magnetskih interakcija

2.1 Magnetska međudjelovanja u molekulskom magnetizmu

Promotrimo molekulu s energijskim razinama $\{E_n : n = 1, 2, 3\}$ u magnetskom polju H. Za svaku energijsku razinu definiramo mikroskopsku magnetizaciju:

$$m_n = -\frac{\partial E_n}{\partial H} \tag{2.1}$$

Makroskopsku molarnu magnetizaciju M tada dobijemo sumirajući po svim mikroskopskim magnetizacijama težinski prema Boltzmanovoj raspodjeli:

$$M = \frac{N \sum_n (-\frac{\partial E_n}{\partial H}) e^{\frac{-E_n}{kT}}}{\sum_n e^{\frac{-E_n}{kT}}} \tag{2.2}$$

gdje je T temperatura i k Boltzmanova konstanta. Jednadžba 2.2 je temeljni izraz u molekulskom magnetizmu. Derivacija energijske razine po polju vodi na derivaciju Zeemanovog člana ($g\mu_B S \cdot H$) po polju što daje izraz za magnetizaciju u smjeru polja:

$$M = -N g_e \mu_B < S_z > \tag{2.3}$$

Magnetska susceptibilnost dana je izrazom 1.7. Dakle, općenito magnetska susceptibilnost je tenzor. Različite komponente tenzora magnetske susceptibilnosti proučavaju se u uzorcima u kristalnoj formi. Pri tome se mjeri magnetizacija za različito orijentirani kristal s obzirom na primijenjeno magnetsko polje odnosno smjer u kojemu se mjeri magnetizacija. Time se dobivaju dobivaju informacije o magnetskoj anizotropiji. U okviru ove disertacije nisu razmatrani učinci magnetske anizotropije kako su istraživani kompleksni spojevi mjereni u polikristalnoj formi u kojoj su ovi učinci uprosječeni.

Spin-orbit vezanje

Kod metalnih iona, kod kojih orbitalna kutna količina gibanja nije zamrznuta, magnetski moment je jednak zbroju spinskog i orbitalnog doprinosa. Osim orbitalnog doprinosa magnetskom ponašanju, postoji i doprinos koji dolazi od spin-orbit vezanja. Hamiltonijan koji uključuje spin-orbit vezanje te Zeemanov spinski i orbitalni doprinos dan je izrazom:

$$H^{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mu_B(\vec{L} + g_e\vec{S}) \cdot \vec{H} \tag{2.4}$$

Nespareni elektroni metala delokalizirani su preko orbitala liganada što rezultira smanjenjem orbitalnog doprinosa. Hamiltonijan koji uzima ovu korekciju u obzir ima oblik koji uključuje faktor κ koji se naziva faktor orbitalnog smanjenja:

$$H^{SO} = \kappa\lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \mu_B(\kappa\vec{L} + g_e\vec{S}) \cdot \vec{H} \tag{2.5}$$

Cijepanje energijskih razina bez polja (ZFS)

Kada osnovno stanje ima spin multipliciteta većeg od 2, njegovo vezanje s pobuđenim stanjima kroz spin-orbit vezanje može dovesti do cijepanja njegovih Zemmanovih komponenti i anizotropije magnetskih svojstava iako nema vanjskog magnetskog polja. Do cijepanja energijskih razina u odsustvu vanjskog magnetskog polja može doći i pri sniženju lokalne simetrije okruženja u kojem se nalazi promatrani ion. Prema Jahn Tellerovom teoremu iskrivljenje simetrije vodi na cijepanje energijskih razina pri čemu se smanjuje energija sustava. Hamiltonijan koji opisuje međudjelovanje jednog magnetskog centra i vanjskog magnetskog polja uključuje doprinose koji dolaze od Zeemanovog spinskog i orbitalnog dijela te doprinos koji dolazi od spin-orbit vezanja:

$$H' = \mu_B g_e(\vec{S} \cdot \vec{B}) + \mu_B(\vec{L} \cdot \vec{B}) + \lambda(\vec{L} \cdot \vec{S}) \tag{2.6}$$

Ako pretpostavimo da je doprinos gornjeg hamiltonijana malen u odnosu na ukupni hamiltonijan, tada ga se može računati u računu smetnje prvog i drugog reda:

$$H'^{(1)} = < 0|H'|0 > \tag{2.7}$$

$$H'^{(2)} = -\sum_{K \neq 0} \frac{< 0|H'|K >< K|H'|0 >}{E_K - E_0} \tag{2.8}$$

Račun prvog reda računa smetnje daje:

$$H' = \mu_B g_e(\vec{S} \cdot \vec{B}) < 0|0 > +(\mu_B\vec{B} + \lambda\vec{S}) \cdot < 0|\vec{L}|0 > \tag{2.9}$$

Srednja vrijednost orbitalne kutne količine gibanja iščezava pa je drugi pribrojnik u gornjem izrazu jednak nuli te je stoga:

$$H' = \mu_B g_e(\vec{S} \cdot \vec{B}) < 0|0 > \tag{2.10}$$

Račun smetnje drugog reda daje:

$$H'^{(2)} = -\sum_{K\neq 0} \frac{[(\mu_B\vec{B} + \lambda\vec{S}) \cdot (< 0|\vec{L}|K >)][(\mu_B\vec{B} + \lambda\vec{S}) \cdot (< K|\vec{L}|L >]}{E_K - E_0} \tag{2.11}$$

Uvođenjem Λ-tenzora korekcija računa smetnje drugog reda može se zapisati kao:

$$\Lambda_{ab} = -\sum_{K\neq 0} \frac{< 0|L_a|K >< K|L_b|0 >}{E_K - E_0} \tag{2.12}$$

$$H'^{(2)} = (\mu_B\vec{B} + \lambda\vec{S}) \cdot \overline{\overline{\Lambda}} \cdot (\mu_B\vec{B} + \lambda\vec{S}) \tag{2.13}$$

Prema tome energijski doprinos koji slijedi iz računa smetnje jest:

$$H^{(RS)} = (\vec{B} \cdot \overline{\overline{\kappa}} \cdot \vec{B}) + \mu_B(\vec{B} \cdot \overline{\overline{g}} \cdot \vec{S}) + (\vec{S} \cdot \overline{\overline{D}} \cdot \vec{S}) \tag{2.14}$$

gdje smo dodatno uveli κ-tenzor koji bi odgovarao temperaturno neovisnom paramagnetskom doprinosu:

$$\kappa_{ab}^{para} = \mu_B^2 \Lambda_{ab} \tag{2.15}$$

g-tenzor:

$$g_{ab} = g_e\delta_{ab} + 2\lambda\Lambda_{ab} \tag{2.16}$$

i D-tenzor (tenzor spin-spin međudjelovanje):

$$D_{ab} = \lambda^2\Lambda_{ab} \tag{2.17}$$

Temperaturno neovisni paramagnetski (TIP) doprinos je konstantni doprinos te se on zajedno s dijamagnetskim doprinosom oduzima od eksperimentalnih podataka. Poznate su vrijednosti TIP-a za pojedine ione ovisno o koordinaciji. Primjerice, za mononuklearne Cu(II), Ni(II), Co(II) u oktaedarskom okruženju iznose redom 60×10^{-6} emumol^{-1}, 100×10^{-6} emumol^{-1} i 200×10^{-6} emumol^{-1}.

ZFS hamiltonijan, koji uključuje spin-spin međudjelovanje, dan je s trećim doprinosom u izrazu 2.14

$$H^{ZFS} = (\vec{S} \cdot \overline{\overline{D}} \cdot \vec{S}) \tag{2.18}$$

D-tenzor je matrica 3x3. Pretpostavljajući da koordinatne osi odgovaraju osima svojstvenih vektora matrice *D*-tenzora, hamiltonijan 2.19 se može zapisati samo preko dijagonalnih članova:

$$H^{ZFS} = D_{xx}S_x^2 + D_{yy}S_x^2 + D_{zz}S_x^2 \tag{2.19}$$

Fizikalna svojstva ostaju nepromijenjena ako se od hamiltonijana oduzme konstantni doprinos. Oduzimajući $(1/2)(D_{xx} + D_{yy})(S_x^2 + S_y^2 + S_z^2)$ dobiva se:

$$H^{(ZFS)} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) \tag{2.20}$$

gdje su

$$D = D_{zz} - \frac{1}{2}D_{xx} - \frac{1}{2}D_{yy}; E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \tag{2.21}$$

Oduzimanjem konstantnog doprinosa $DS(S+1)/3$ dobivamo ZFS hamiltonijan koji se najčešće može pronaći u literaturi.

$$H^{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \tag{2.22}$$

Ovako zapisan ZFS hamiltonijan 2.22 zadovoljava da je $Tr(H) = 0$. D parametar naziva se osni parametar ZFS-a, dok je E rompski parametar ZFS-a. U oktaedarskom okruženju rompski doprinos najčešće je malen i ovaj se član u hamiltonijanu može zanemariti. Ukoliko imamo dva magnetska centra, tada je ZFS hamiltonijan kod kojeg su rombski doprinosi nula, dan s:

$$H^{ZFS} = D_1(S_1, z^2 - \frac{1}{3}S_1(S_1+1)) + D_2(S_2, z^2 - \frac{1}{3}S_2(S_2+1)) \tag{2.23}$$

Ovako zapisan ZFS hamiltonijan dijagonalan je u bazi $|S_1 S_{z,1} S_2 S_{z,2}>$. Hamiltonijan 2.23 može se zapisati tako da bude dijagonalan u bazi ukupnog spina $|S^2 S_1^2 S_2^2 S_z>$, gdje su $S = S_1 + S_2$ i $S_z = S_{z,1} + S_{z,2}$.

$$H^{ZFS} = D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) \tag{2.24}$$

D, D_1 i D_2 su povezani algebarskom relacijom. Ukoliko radimo s hamiltonijanom 2.23, govorimo o mono-ionskim D parametrima, a ukoliko radimo s hamiltonijanom 2.24, govorimo o D parametru koji odgovara ukupnom spinu (*eng.* giant spin).

Međudjelovanje molekula

Pojedine molekule su same po sebi rijetko potpuno izolirane te njihovo međudjelovanje utječe na magnetska svojstva. Problem međudjelovanja molekula možemo tretirati kao smetnju u okviru srednjeg polja svih spinova svih molekula. Ovo je opravdana aproksimacija jer su metalni

centri susjednih molekula međusobno udaljeni (čemu pridonosi i organski omotač) i stoga je međudjelovanje slabo. Izaberemo li da je S_z u smjeru primijenjenog vanjskog magnetskog polja, ova smetnja je oblika $-zJ' < S_z > S_z$, gdje je $< S_z >$ srednja vrijednost S_z komponente operatora spina, J' je parametar međudjelovanja susjednih molekula, a z broj prvih susjeda molekule. Spinski hamiltonijan tada ima slijedeći oblik:

$$H = H_s + g\mu_B S_z H - zJ' < S_z > S_z \tag{2.25}$$

gdje je H_s spinski dio hamiltonijana jedne molekule. Svojstvene energije hamiltonijana su tada:

$$E(S, M_S) = E_0(S, M_S) + M_S(g\mu_B H - zJ' < S_z >) \tag{2.26}$$

gdje je $E_0(S, M_S)$ svojstvena vrijednost spinskog dijela hamiltonijana jedne molekule. $< S_z >$ je dan Boltzmannovom raspodjelom:

$$< S_z >= \frac{\sum_S \sum_{M_S} M_S e^{-E(S,M_S)/kT}}{\sum_S \sum_{M_S} e^{-E(S,M_S)/kT}} \tag{2.27}$$

Ako razvijemo eksponencijalnu funkciju u Taylorov red po energiji i zanemarimo članove više od 1. reda, dobivamo:

$$< S_z >= \frac{\sum_S \sum_{M_S} M_S e^{-E_0(S,M_S)/kT}(1 - M_S(g\mu_B H - zJ' < S_z >)/kT)}{\sum_S \sum_{M_S} e^{-E_0(S,M_S)/kT}} \tag{2.28}$$

Kako je:

$$\sum_S \sum_{M_S} M_S e^{-E_0(S,M_S)/kT} = 0 \tag{2.29}$$

jednadžba 2.29 postaje:

$$< S_z >= -\frac{\sum_S \sum_{M_S} M_S^2 e^{-E_0(S,M_S)/kT}(g\mu_B H - zJ' < S_z >)/kT}{\sum_S \sum_{M_S} e^{-E_0(S,M_S)/kT}} \tag{2.30}$$

iz čega dobivamo:

$$< S_z >= -\frac{g\mu_B H F(\mathbf{J}, T)}{kT - zJ' F(\mathbf{J}, T)} \tag{2.31}$$

gdje je s $\mathbf{J}$ označen skup svih različitih parametara međudjelovanja spinova unutar jedne molekule,

$$F(\mathbf{J}, T) = \frac{\sum_S \sum_{M_S} M_S^2 e^{-E_0(S,M_S)/kT}}{\sum_S \sum_{M_S} e^{-E_0(S,M_S)/kT}} \tag{2.32}$$

Koristeći izraz 2.3 sada je magnetska susceptibilnost dana izrazom:

$$\chi = \frac{\frac{Ng^2\mu_B^2}{kT} F(\mathbf{J}, T)}{1 - \frac{zJ'}{kT} F(\mathbf{J}, T)} \tag{2.33}$$

2.2 Programi za računanje

Izmjerene podatke magnetskih mjerenja je potrebno interpretirati. Interpretacija se svodi na računanje magnetizacije/susceptibilnosti i interpretaciju dobivenih numeričkih parametara pojedinih doprinosa u hamiltonijanu. Na temelju kristalne strukture identificiraju se svi mogući, odnosno svi relevantni magnetski doprinosi, koji se uračunavaju u hamiltonijan. U situaciji kada je takav hamiltonijan dijagonalan u standarnoj bazi ili se pomoću Kambeove sheme spinskih sprezanja može dijagonalizirati, moguće je susceptibilnost izraziti analitičkim izrazom. Nedijagonalni hamiltonijan potrebno je dijagonalizirati računanjem svojstvenih vrijednosti i svojstvenih vektora hermitske matrice. Prilikom međudjelovanja većeg broja magnetskih centara matrica hamiltonijana postaje prevelika, što čini numeričku dijagonalizaciju numerički zahtjevnom (ako je uopće računalno moguća). U takvim situacijama se nastoje iskoristiti simetrije hamiltonijana te matricu hamiltonijana rastaviti po potprostorima ukupnog spina i na taj način dijagonalizirati matrice manjih dimenzija koje odgovaraju tim potprostorima. Dobivanje pouzdanih parametara magnetskih mjerenja nije trivijalno. Nerijetko, kada imamo više slobodnih parametara numeričke prilagodbe, dobivaju se višestruke kombinacije dobrih prilagodbi te je onda potrebno razlučiti koja je kombinacija dobivenih parametra iz prilagodbi fizikalno ispravna.

Pojedine grupe razvile su vlastite programe za analizu magnetskih mjerenja (MAGPACK, PHI, EasySpin i drugi) od koji su neki komercijalni (potrebno je pristup platiti), a neki su slobodno dostupni za korištenje znanstvenoj zajednici. Iako ovi programi omogućuju široke mogućnosti analize magnetskih mjerenja, nedostatak njihovog korištenja jest da je njima moguće računati samo ono što su i onako kako su autori programa predvidjeli. Prilikom analize magnetskih mjerenja ponekad je problemu potrebno pristupiti na način koji nije programiran u opcijama ovih programa. Također, poželjno je imati kontrolu u prilagodbi i kontrolu pojedinih magnetskih parametara. S obzirom na to i sa željom da svaka grupa za istraživanje molekulskog magnetizma ima mogućnost analizirati bilo kakav problem i na bilo koji način, pristupio sam izradi vlastitih programa za analizu magnetskih mjerenja. Izrađeni su programi za prilagodbu i za simulaciju $\chi(T)$ i $M(H)$ (mjerenih) ovisnosti kao i programi koji omogućuju računanje $\chi(T)$ i $M(H)$ ovisnosti u općenitim kompleksnim spojevima. Također su, zbog efikasnosti računa, za pojedine skupine spojeva izrađeni zasebni programi. Izrađeni programi za analizu magnetskih mjerenja, kao svoju posebnost, imaju mogućnost fiksiranja pojedinih magnetskih parametara

na određenu vrijednost te prilagodbu mijenjanjem preostalih parametara. Numerički algoritmi za prilagodbu mjerenih podataka na teorijsku ovisnost sadrže početni korak (zadavanje početnih vrijednosti parametara), a u svakom sljedećem koraku vrijednosti parametara se mijenjaju ovisno o algoritmu koji se koristi. U izrađenim programima korišten je 'leastsq' modul koji koristi Levenburg-Marquardt gradijentni algoritam za prilagodbu. Programi, kao svoju posebnost imaju mogućnost automatskog mijenjanja početnog koraka (početnih parametara) u širokom rasponu. Prednost im je i mogućnost numeričke prilagodbe magnetskih parametara pri različitim prikazima, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$, istovremeno, čime se žele dobiti precizne i pouzdane vrijednosti pojedinih magnetskih parametara u niskotemperaturnom i visoko-temperaturnom području s istom težinom. Na slici 2.1 prikazan je dijagram toka prilagodbe na mjerene podatke.

Slika 2.1: Shematski prikaz prilagodbe na mjerene podatke

Za istraživanje povezanosti između magnetskog ponašanja i kristalne strukture izrađeni su i programi u programskom paketu Python za računanje kutova između kojih se prenose međudjelovanja te udaljenosti između magnetskih centara međusobno i udaljenosti između magnetskih centara i medijatora međudjelovanja. Računati su različiti kutovi: kutovi koje zatvaraju tri iona, kutovi koje zatvaraju dvije ravnine i kutovi koje zatvaraju ravnina i pravac dvaju iona. Za istraživanje oktaedarskog okruženja magnetskog centra izrađen je program koji iz koordinata računa pojedine udaljenosti u oktaedru kao i kutove.

Poglavlje 3

Istraživani spojevi

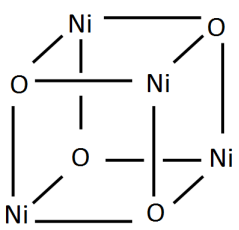
3.1 Uvod

S namjerom boljeg razumijevanja magnetizma kompleksnih spojeva u ovoj disertaciji se proučavaju novi tetranuklearni spojevi Ni(II), novi dimeri Cr(III) u kojima Cr(III) međudjeluju preko dijamagnetskog O–$Nb^{(V)}$–O mosta i heterometalni kompleksni spojevi koji se sastoje od dimera Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) i monomera Cr(III) u kojima su metalni centri Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) u dimeru povezani preko oksalatnog aniona, C_2O_4, u mostu. Magnetska svojstva istraživanih spojeva su mjerena u polikristalnom obliku, stoga nisu razmatrani učinci anizotropije.

3.2 Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II) kubanske strukture

Magnetska svojstva

Kubanski kompleksni spojevi (slika 3.1) su zanimljivi znanstvenoj zajednici te su istraživani u velikoj mjeri zbog zanimljivog magnetizama, koji se u ovim spojevima opaža, i zbog jednostavnosti sinteze. Broj magnetskih centara u kubanskim kompleksnim spojevima je dovoljno malen da je moguće provoditi egzaktne numeričke magnetske račune. S obzirom na klasifikaciju kubanskih kompleksnih spojeva prema



Slika 3.1: Kubanska struktura Ni_4O_4

duljini veza između niklova [14], zapisane kao zbroj broja kraćih i duljih veza, razlikujemo tipove kubanske strukture: 2+4, 4+2 i 6+0; za koje se izraz za susceptibilnost može računati analitički [7]. U slučaju niže simetrije kubana, tj. kada su tri para veza različitih duljina, potrebno je uključiti tri različita parametra magnetskih međudjelovanja čime matrica hamiltonijana više nije dijagonalna u standardnim bazama i račun susceptibilnosti postaje složeniji. Postoje i primjeri tetranuklearnih kompleksnih spojeva Ni(II) kubanske strukture niže simetrije gdje je potrebno uključiti više od tri parametra magnetskih međudjelovanja [15]. Faktori koji utječu na magnetska svojstva kompleksnih spojeva kubanske strukture su sljedeći: ligandi, koordinacija metalnih centara i kristalna struktura [11], [16], [17], [18]. Ligandi koji se koriste za sintezu kompleksnih spojeva kubanske strukture mogu se podijeliti u dvije glavne skupine: (1) piridil ili imidazol s dušikovim skupinama i (2) Schiffove baze s hidroksilnim skupinama [19]. Mijenjanjem različitih liganada možemo istraživati vezu između kristalne strukture i magnetskih svojstava. Utjecaj različite koordinacije centara Ni(II) na magnetska svojstva se ogleda u vrijednostima osnog parametra D, cijepanja energijskih razina bez prisustva polja (ZFS) [20]. Primjerice, za Ni(II) s koordinacijskim brojevima 4 ili 5, vrijednost D može biti i nekoliko desetaka K [21]. Sinteza kompleksnih spojeva s različitim ligandima istog magnetskog motiva nije jedini način podešavanja magnetskih svojstava. Moguće je utjecati na magnetska svojstva različitim metodama sinteze [16]. Molekulske magnetske spužve (naziv koji je prvi upotrijebio Kahn) su materijali kod kojih je moguće reverzibilno mijenjati stanje iz nemagnetskog u magnetski uređeno stanje jednostavnim kemijskim procesima, primjerice dehidracijom-rehidracijom [22]. Primjeri takvih materijala među Ni_4 kubana kompleksnim spojevima su u [23], [24]. Razumijevanjem magnetizma na razini kubana moći ćemo razumjeti magnetska svojstva mreže čije su građevne jedinice kubani [25].

Dosadašnja istraživanja povezanosti kristalne strukture i parametara magnetskog međudjelovanja Ni(II) iona pokazala su da je parametar magnetskog međudjelovanja J linearno povezan s prosječnom vrijednosti Ni–O–Ni kuta (dva kuta, tj. dva puta međudjelovanja) preko kojeg se međudjelovanje prenosi [5], [11], [16], [23], [26], [27], [28], [29]. Christou i suradnici [11] prvi su predložili ovu korelaciju između vrijednosti parametara međudjelovanja J i prosječnog kuta Ni–O–Ni. Vrijedi spomenuti da je slična magnetno-strukturna korelacija opažena i u dinuklearnim i trinuklearnim kompleksnim spojevima Ni(II) [10], [28], [27], [30], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38]. Noviju linearnu ovisnost, koja uključuje magnetske rezultate velikog broja istraživanih kubanskih kompleksa Ni(II), predložili su Das i suradnici, a ona glasi $J[K] = -6.75\theta + 668.1$ [23]. Prema ovoj relaciji za vrijednosti prosječnog kuta manjeg od 99°

očekuje se feromagnetsko međudjelovanje, dok se za veće kutove očekuje antiferomagnetsko međudjelovanje. Ova korelacija provjerena je i potvrđena teorijski DFT računom [27]. Druga strukturna karakteristika koja utječe na magnetsko ponašanje jest kut između O-Ni-O ravnina. U slučaju kada se oba nikla nalaze s iste strane presječišta O-Ni-O ravnina, utvrđeno je da se za kutove veće od 170° očekuje antiferomagnetsko međudjelovanje [11], [16], [26], [27], [31]. Istraživani tetranuklearni Ni(II) kubanski spojevi su strukturno zanimljivi jer se ne nalaze svi Ni s iste strane presječišta O-Ni-O ravnina. Postoje također pokušaji korelacije jakosti magnetske interakcije J s udaljenostima između Ni centara, kao i s udaljenostima između Ni i najbližeg O, no te korelacije nisu jednoznačno potvrđene [27], [28].

Istraživani spojevi

Istraživano je 13 novih tetranuklearnih kompleksnih spojeva Ni(II). Spojevi su sintetizirani i određena im je molekulska i kristalna struktura u laboratorijima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na Kemijskom odsjeku, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Zagrebu (prof. dr. sc. Marina Cindrić i prof. dr. sc. Gordana Pavlović). Spojevi su koordinirani Schiffovim bazama, a dobiveni su sintezom u različitim pojedinačnim ili kombiniranim alkoholima (metanol, etanol, propanol, butanol i pentanol). Detalji sinteze spojeva i strukturne karakterizacije mogu se pronaći u [39]. U literaturi postoje rijetki primjeri kubanskih kompleksnih spojeva Ni(II) u kojima su kao ligandi na niklove vezani alkoholi većeg broja atoma ugljika (propanol, butanol, pentanol). Ioni nikla međusobno su povezani kisicima u kubanskoj strukturi. U tablici 3.1 dane su kemijske formule istraživanih spojeva zajedno s njihovom numeracijom koja će se koristiti u nastavku disertacije.

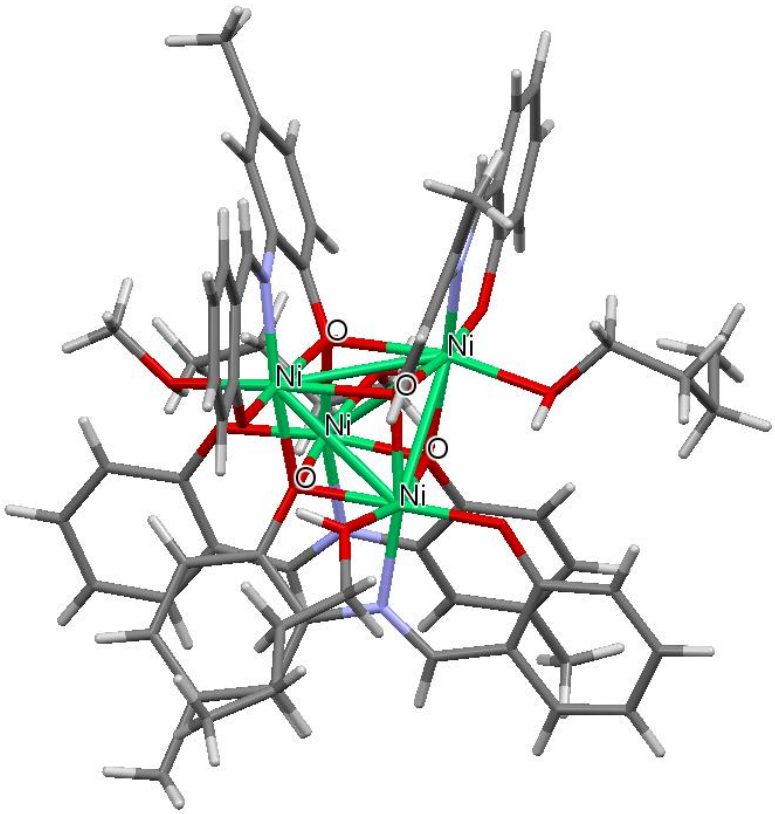
Kristalna struktura

Potpuno utočnjena kristalna struktura dobivena je za sedam od trinaest kompleksnih spojeva. Za preostale kompleksne spojeve utočnjavanje nije do kraja provedeno jer se pojavljuju neuređenosti ili je nedostatan broj refleksa. Na slici 3.2 prikazana je kristalna struktura **C2** pomoću programskog paketa *Mercury*. Ovu, kao i ostale kristalne strukture, može se pronaći u Cambridge kristalografskoj bazi CCDC pod brojevima koji su navedeni u tablici 3.1. Molekulske jedinke međusobno nisu povezane u lance ili mreže već su izolirane (slika 3.3).

U svim kompleksnim spojevima četiri nikla i četiri kisika tvore blago deformiranu kubansku

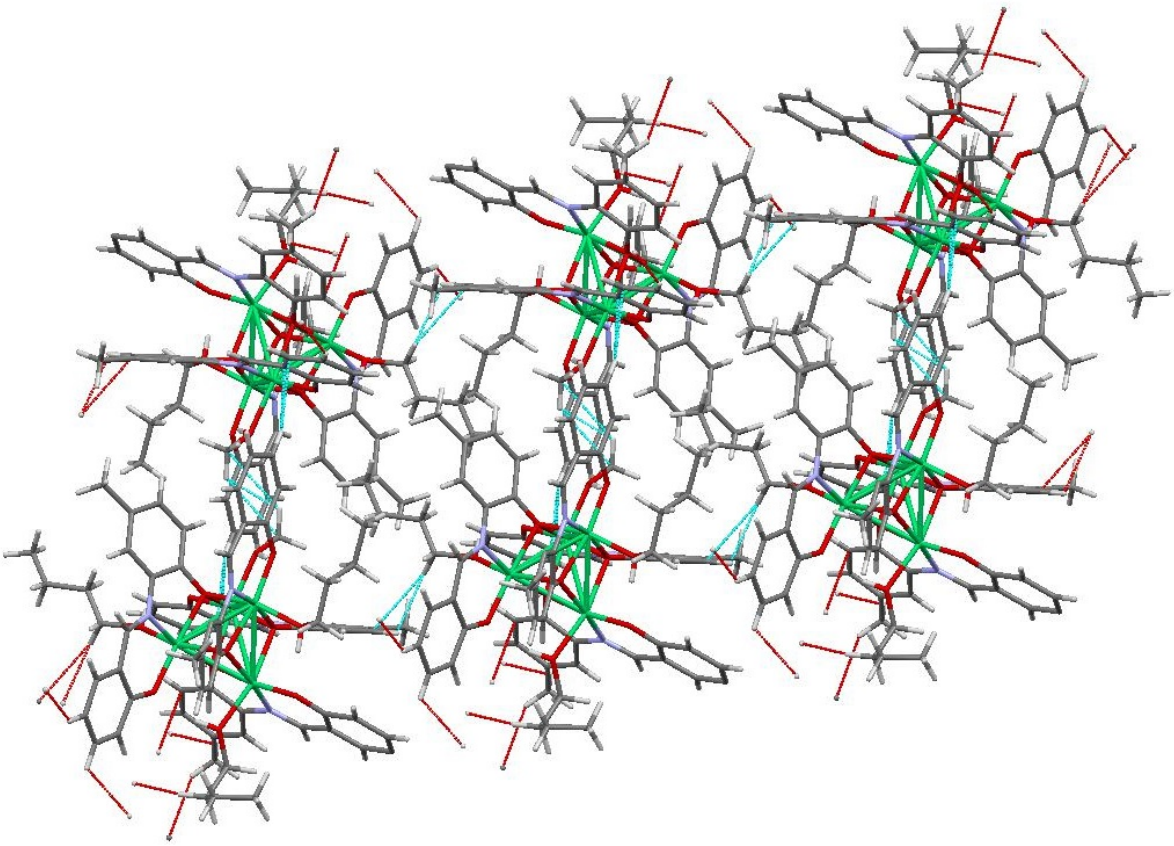
Tablica 3.1: Istraživani tetranuklearni Ni(II) kompleksni spojevi; Me = CH_3, Et = C_2H_5, Prop = C_3H_7, But = C_4H_9, Pent = C_5H_11, L = N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salicilidenimin

Spoj	Kratica	Broj	CCDC
$[Ni_4L_4(MeOH)_2(PentOH)_2]MeOH$	C1C5	(1)	1836044
$[Ni_4L_4(EtOH)_2(PentOH)_2]$	C2C5	(2)	-
$[Ni_4L_4(ProOH)_2(ButOH)_2]$	C3C5	(3)	-
$[Ni_4L_4(ButOH)_2(PentOH)_2]$	C4C5	(4)	1836042
$[Ni_4L_4(PentOH)_4]$	C5	(5)	1836041
$[Ni_4L_4(MeOH)_2(ButOH)_2]MeOH$	C1C4	(6)	1836041
$[Ni_4L_4(EtOH)_2(ButOH)_2]$	C2C4	(7)	1936045
$[Ni_4L_4(ProOH)_2(ButOH)_2]$	C3C4	(8)	-
$[Ni_4L_4(ButOH)_4]$	C4	(9)	1836040
$[Ni_4L_4(ProOH)_2(MeOH)_2]$	C1C3	(10)	-
$[Ni_4L_4(EtOH)_2(ProOH)_3]$	C2C3	(11)	-
$[Ni_4L_4(ProOH)_4]$	C3	(12)	1836039
$[Ni_4L_4(EtOH)_4]$	C2	(13)	-



Slika 3.2: Prikaz asimetrične jedinice kristalne strukture **C1C4**

kocku. Svaki ion nikla nalazi se u deformiranom oktaedarskom okruženju koje sačinjava pet kisika i jedan dušika. Na svaki nikal vežu se alkoholi kao ligandi. Neki od istraživanih kompleksnih spojeva imaju kao ligande na svakom niklu iste alkohole (**C2**, **C3**, **C4** i **C5**), dok su kod



Slika 3.3: Prikaz kristalne strukture **C1C4** u prostoru

drugih istraživanih spojeva na pojedinom niklu različite kombinacije alkohola (**C1C5**, **C2C5**, **C3C5**, **C4C5**, **C1C4**, **C2C4** i **C3C4**, **C1C3**, **C2C3**). Oktaedri oko nikla su osno deformirani s duljinom veza od oko 2.2Å i 2.1Å u osnom smjeru i oko 1.95Å i 2.05Å u ravnini okomitoj na osni smjer. Duljine veza u oktaedarskom okruženju nikla, koje se vežu za kubansku kocku, nešto su kraće (0.1Å) od duljina veza izvan kubanske kocke. Udaljenosti i kutovi u oktaedarskom okruženju svakog nikla nalaze se u Dodatku na kraju disertacije. U kubanskoj kocki svaki nikal je vezan s preostala tri nikla preko dva kisikova mosta. Udaljenosti između niklovih iona dane su u tablici 3.2 i iznose oko 3Å dok duljine veza između nikla i kisika u kubanskoj kocki iznose oko 2Å . Ove pojedine udaljenosti nalaze se također u Dodatku na kraju disertacije. Deformacija kubanske kocke karakterizirana je s tri strukturne karakteristike: kutom između veza Ni–O–Ni, kutom između O-Ni-O ravnina i kutom između jedne O-Ni-O ravnine i vektora Ni..Ni. Vrijednosti ovih kutova za pojedine kompleksne spojeve dane su u Dodatku na kraju disertacije. Svi ioni koji čine pojedinu stranicu kubanske kocke se ne nalaze u istoj ravnini. Nadalje, kutovi između Ni–O–Ni odstupaju od pravog kuta (90°) i iznose između 93° i 103°. Prema standardnoj klasifikaciji kubanskih kompleksnih spojeva prema duljini veza između niklova u kubanskoj kocki istraživani kompleksni spojevi pripadaju skupini 4+2 kubana.

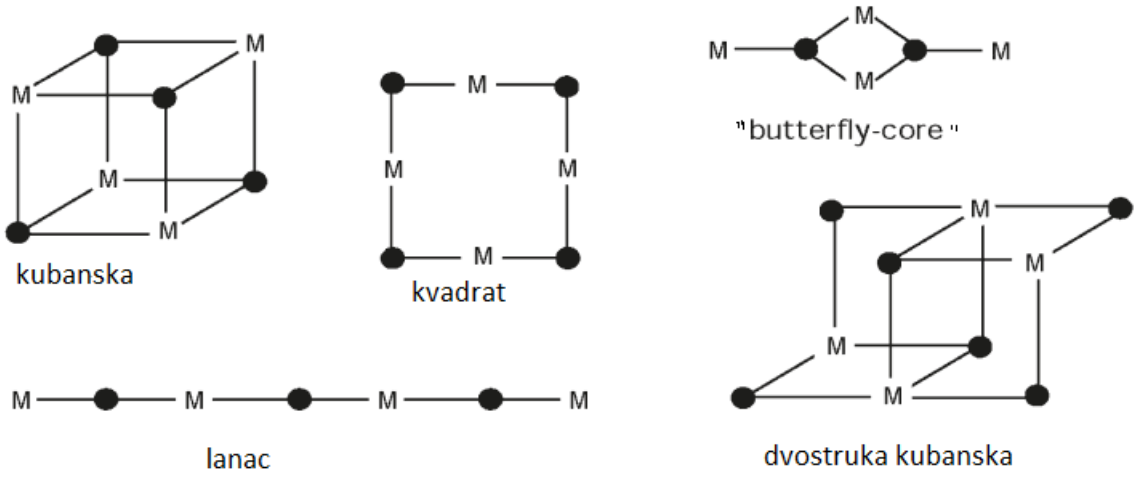
Tablica 3.2: Udaljenosti između iona Ni (Å) u kompleksnim spojevima kubanske strukture

	C3	C4	C5	C4C5	C1C4	C1C5	C2C4
Ni1—Ni2	3.070	3.051	3.280	3.274	3.079	3.073	3.057
Ni1—Ni3	3.364	3.327	3.091	3.092	3.328	3.313	3.362
Ni1—Ni4	3.084	3.091	3.118	3.111	3.046	3.068	3.082
Ni2—Ni3	3.100	3.080	3.112	3.119	3.058	3.059	3.080
Ni2—Ni4	3.341	3.389	3.080	3.076	3.320	3.329	3.324
Ni3—Ni4	3.049	3.087	3.328	3.332	3.078	3.084	3.075

3.3 Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II) dikubanske strukture

Magnetska svojstva

Tetranuklearni Ni(II) kompleksni spojevi, osim u strukturi kubanske kocke, mogu se naći i u drugim strukturnim oblicima: u obliku kvadrata, u lancu, u obliku tzv. 'butterfly-core' te u (defektnoj) dikubanskoj strukturi. Ovi strukturni oblici prikazani su na slici 3.4. U dijelu ove disertacije će se proučavati magnetno-strukturne korelacije tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva dikubanske strukture. Dikubansku strukturu čine dvije kocke sa zajedničkom stranicom kojima nedostaje po jedan vanjski vrh. Kako dikubanski spojevi imaju isti strukturni motiv preko kojega se međudjelovanje prenosi kao i kod kubanskih spojeva, može se očekivati da slijede i iste magnetno-strukturne korelacije.



Slika 3.4: Strukturni oblici tetranuklearnih spojeva Ni(II)

Tetranuklearni Ni(II) kompleksni spojevi dikubanske strukture su znatno manje istraživani u odnosu na kubanske spojeve. U dosadašnjim istraživanjima u većini kompleksnih spojeva je opaženo feromagnetsko međudjelovanje [29], [36], [38], [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49] Ni(II) preko kisikovog mosta. U manjem broju istraživanih kompleksnih spojeva prevladavajuće međudjelovanje iona Ni(II) je antiferomagnetsko [27], [46], [49], [50], [51], [52], [53]. Među istraživanim spojevima još su rjeđi kompleksni spojevi u kojima su metalni centri različitih koordinacijskih brojeva, 5 i 6, [40], [50], [53]. U teoriji ligandnog polja se predviđa da su za Ni(II) koordinacije 5, ovisno o cijepajnu d-orbitala u kristalnom polju, moguće dvije vrijednosti spina, $S = 0$ i $S = 1$.

Istraživani spojevi

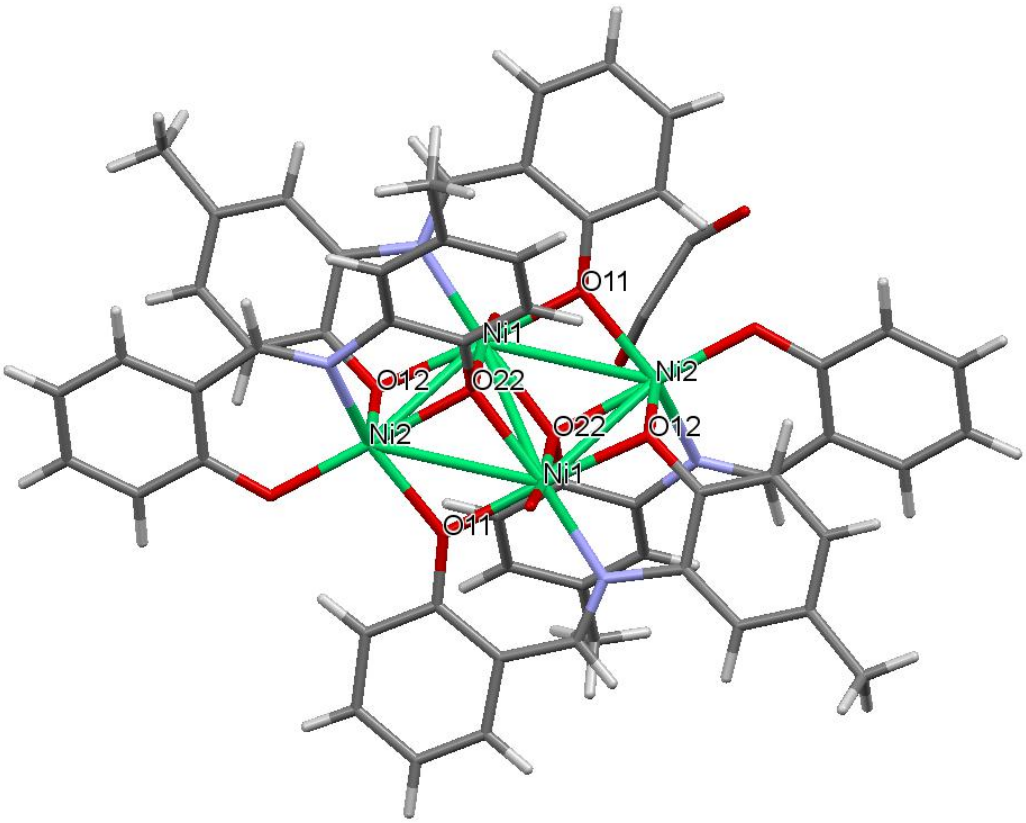
Istraživana su dva nova tetranuklearna kompleksna spoja Ni(II) dikubanske strukture. Spojevi su sintetizirani i određena im je molekulska i kristalna struktura u laboratorijima Zavoda za opću i anorgansku kemiju na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu (prof. dr. sc. Marina Cindrić i prof. dr. sc. Gordana Pavlović). Detalji sinteze spojeva i strukturne karakterizacije mogu se pronaći u [54] i [55]. U tablici 3.3 su dane kemijske formule istraživanih spojeva zajedno s njihovom numeracijom koja će se koristiti u nastavku disertacije.

Tablica 3.3: Istraživani tetranuklearni Ni(II) kompleksni spojevi dikubanske strukture, L = N-(2-hidroksi-5-metilfenil)salicilidenimin

Spoj	Kratica	Broj	CCDC
$[Ni_2L_2(H_2O)]_2 \cdot 0.75\ CH_3OH$	DC1	(1)	1015935
$[Ni_2L_2(CH_3CN)]_2$	DC2	(2)	1015936

Kristalna struktura

Na slici 3.5 je prikazana kristalna struktura **DC1** pomoću programskog paketa *Mercury*. Ovu, kao i kristalnu strukturu drugog spoja, može se pronaći u Cambridge kristalografskoj bazi CCDC pod brojevima koji su navedeni u tablici 3.3. Molekulske jedinke međusobno nisu povezane u lance ili mreže, već su izolirane (slika 3.6). Unutarnji ioni nikala, koji se nalaze na zajedničkoj stranici dviju kocki, su oktaedarski koordinirani, dok je koordinacijska sfera vanjskih iona nikla deformirano kvadratno piramidalna. Addisonov parametar τ, koji se definira za koordinaciju pet kao $\tau = |\theta - \vartheta|/60$, gdje su θ i ϑ dva najveća kuta oko metalnog iona ($\tau = 0$ za savršenu sfernu piramidalnu i $\tau = 1$ za trigonalnu bipiramidalnu koordinaciju), iznosi $\tau = 0.36$ kod kompleksnog spoja **DC1**, odnosno $\tau = 0.44$ kod kompleksnog spoja **DC2**. Duljine

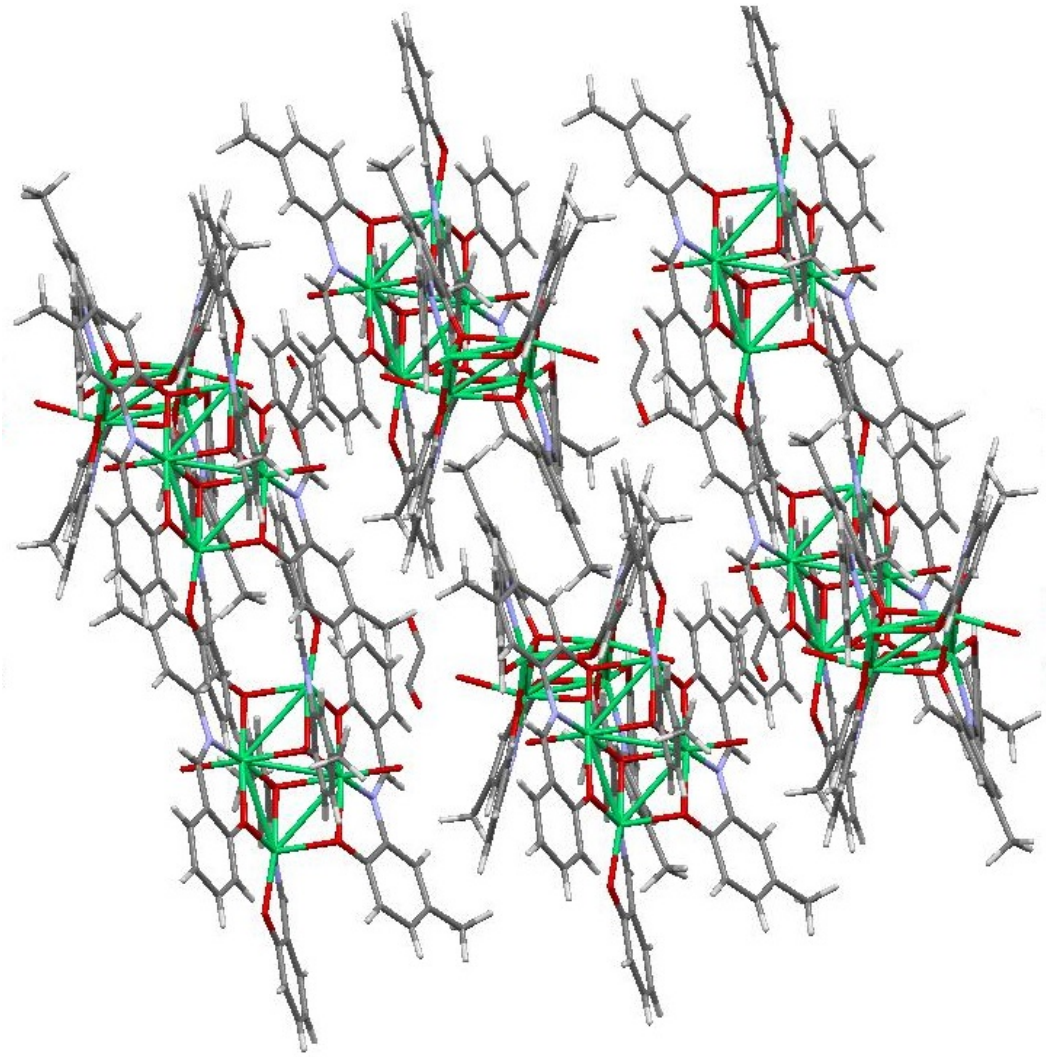


Slika 3.5: Prikaz asimetrične jedinice kristalne strukture **DC1**

veza oko heksakoordiniranih iona nikla su u rasponu 1.990-2.120Å za kompleksni spoj **DC1** i 2.010-2.128Å za kompleksni spoj **DC2**, dok su duljine veza oko pentakoordiniranih iona nikla nešto kraće i one su u rasponu 1.951-2.063Å za kompleksni spoj **DC1** odnosno 1.930-2.044Å za kompleksni spoj **DC2**. U tablici 3.4 su navedene udaljenosti između niklovih iona u pojedinim kompleksnim spojevima, dok su u tablici 5.9 dane vrijednosti kutova između veza Ni-O-Ni. Udaljenosti između unutarnjih iona nikla (3.187Å u kompleksnom spoju **DC1** i 3.254Å u kompleksnom spoju **DC2**) su veće nego udaljenosti unutarnjih i vanjskih iona nikla (koje su kraće od 3.1Å). Vrijednosti kutova između unutarnjih iona nikla i kisika (99.88° i 102.40°) su veće nego kutovi između unutanjih i vanjskih iona nikla i kisika, koji su u rasponu 93.91°−99.15° u kompleksnom spoju **DC1**, odnosno 94.10°−98.80° u kompleksnom spoju **DC2**.

Tablica 3.4: Udaljenosti između iona Ni (Å) u kompleksnim spojevima

	DC1	**DC2**
Ni1—Ni1’	3.187	3.254
Ni1—Ni2	3.055	3.080
Ni1—Ni2’	3.093	3.053
Ni1’—Ni2	3.093	3.053
Ni1’—Ni2’	3.055	3.080



Slika 3.6: Prikaz kristalne strukture **DC1** u prostoru

Tablica 3.5: Kutovi između veza Ni-O-Ni (°)

Kut	**DC1**	**DC2**
Ni1-O11-Ni2	99.15	98.80
Ni1 -O12-Ni2'	97.77	98.00
Ni1 -O22-Ni2	97.57	94.10
Ni1 -O22-Ni1'	99.88	102.40
Ni2 -O22-Ni1'	93.97	98.80

3.4 Cr(III) premošćeni –O–Nb$^{(V)}$–O– mostom

Magnetska svojstva

Istraživan je utjecaj promjene strukture na magnetsko ponašanje u strukturno kompliciranijoj situaciji kada se magnetsko međudjelovanje prenosi preko dijamagnetskog mosta koji se sastoji od više atoma. S tom motivacijom istraživani su dimeri Cr(III) u kojima Cr(III) magnetski

međudjeluju preko dugačkog mosta –O–$Nb^{(V)}$–O–. Metalni centri Cr(III) imaju tri elektrona u valentnoj d-ljusci. Svi elektroni su nespareni što rezultira ukupnim spinom $S = 3/2$ pojedinog metalnog centra Cr(III). Magnetsko međudjelovanje preko dugačkih mostova koji uključuju drugi, dijamagnetski metal slabo je istraživano. U literaturi postoje rijetki primjeri ovakvih međudjelovanja [56], [57], [58], [59], [60], [61], [62], dok prema dostupnim informacijama postoji samo jedan primjer međudjelovanja Cr(III) [56]. Stoga su za razmatranja povezanosti vrijednosti magnetskih parametara i kristalne strukture preko ovakvih mostova nužno potrebna istraživanja novih kompleksnih spojeva s ovakvim mostovima. Uz vrijednosti kutova u mostu preko kojih se prenosi međudjelovanje na međudjelovanje mogu utjecati duljine veza u mostu te razlike energija između *p* orbitala kisika i *p* orbitala dijamagnetskog Nb(V). Na magnetsko ponašanje ovih spojeva izravno će utjecati ukoliko dođe do prijenosa naboja (*eng.* metal-to-metal charge transfer (MMCT)) iona Cr (d^3) na ion Nb (d^0) do kojeg može doći pod nekim vanjskim utjecajem, primjerice svjetlom [63]. Tada će metalni centri kroma imati spin 1, dok će jedan elektron koji je prenesen na Nb rezultirati spinom 1/2 metalnog centra Nb. Za Cr(III) u oktaedarskom okruženju ne očekuje se značajan doprinos ZFS [64].

Istraživani spojevi

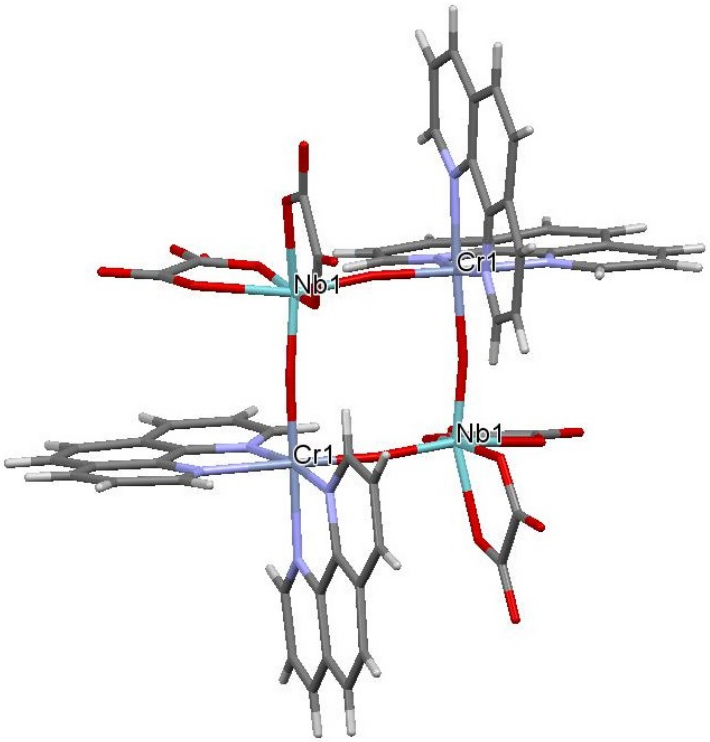
Istraživana su tri nova dimera Cr(III) u kojima su Cr(III) povezani preko mosta –O–$Nb^{(V)}$–O–. Spojevi su sintetizirani i određena im je molekulska i kristalna struktura u laboratorijama Zavodu za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković (dr. sc. Marijana Jurić, dr. sc. Lidija Androš Dubraja, dr. sc. Jasminka Popović i dr. sc. Krešimir Molčanov). Detalji sinteze spojeva i strukturne karakterizacije mogu se pronaći u [65] i [66]. Istraživani kompleksni spojevi dani su u tablici 3.6.

Tablica 3.6: Istraživani spojevi

Spoj	Kratica	Broj	CCDC
$[Cr_2(bpy)_4(\mu\text{-}O)_4Nb_2(C_2O_4)_4]\cdot 3H_2O$; bpy = 2,2-bipiridin	Cr1	(1)	1446576
$[Cr_2(phen)_4(\mu\text{-}O)_4Nb_2(C_2O_4)4]\cdot 2H_2O$; phen = 1,10-fenantrolin	Cr2	(2)	1580889
$[Cr_2(terpy)_2(H_2O)_2(\mu\text{-}O)_4Nb_2(C_2O_4)]\cdot 4H_2O$; terpy = terpiridin	Cr3	(3)	1580890

Kristalna struktura

Na slikama 3.7 i 3.8 prikazana je kristalna struktura **Cr2**-a. Ova i ostale kristalne strukture mogu se pronaći u Cambridge kristalografskoj bazi CCDC pod brojevima koji su navedeni u tablici 3.6. Molekulske jedinke međusobno nisu povezane u lance ili mreže već su izolirane

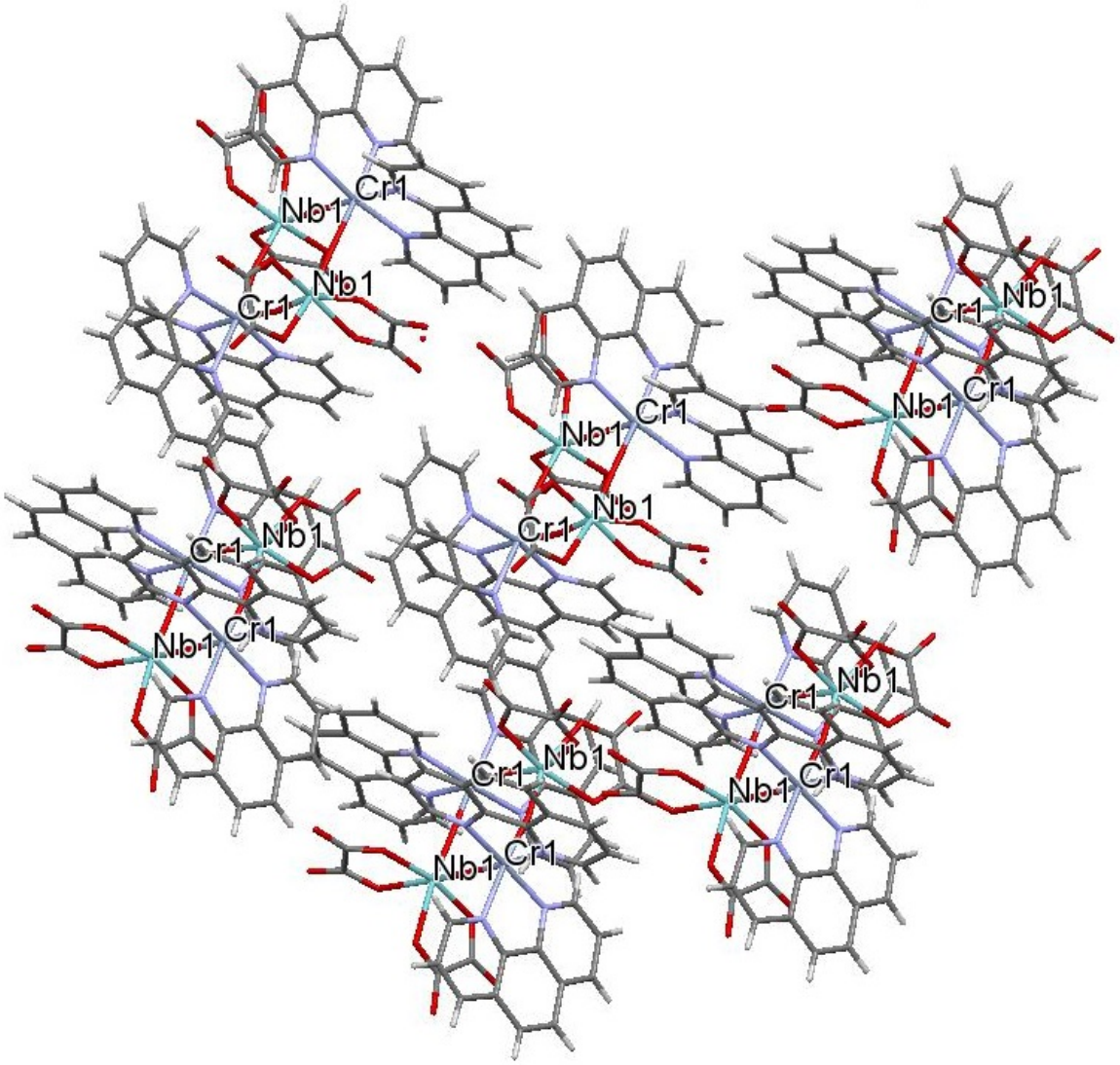


Slika 3.7: Kristalna struktura **Cr2**

(slika 3.8). Na pojedini Cr(III) kao ligandi su vezani birpiridin (**Cr1**), fenantrolin (**Cr2**) i terpiridin (**Cr3**). Cr(III) i Nb(V) su u oktaedarskom okruženju. Oktaedarsko okruženje oko Cr(III) čine četiri dušika koja dolaze od liganada i dva kisika. Kromovi ioni u dimeru međusobno su povezani mostom –O–$Nb^{(V)}$–O– na način da Cr-Nb-Cr-Nb tvore deformirani kvadrat. Međusobna udaljenost Cr(III) u dimeru iznosi 5.412Å u **Cr1**, 5.359Å u **Cr2** te 5.411Å u **Cr3**, dok udaljenosti između Cr(III) u dimeru preko mosta –O–$Nb^{(V)}$–O– iznose 7.420Å za **Cr1**, 7.332Å za **Cr2** i 7.400Å za **Cr3**. Duljine pojedinih veza i kutovi u –O–$Nb^{(V)}$–O– mostu dani su u donjim tablicama:

Tablica 3.7: Tablica kutova u –O–$Nb^{(V)}$–O– mostu. Kutovi su dani u [°]

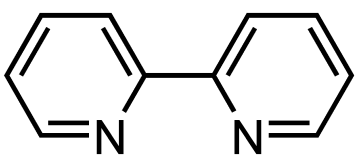
Spoj	Cr1-O1-Nb1	Nb1-O2-Cr2	Cr2-O3-Nb2	Nb2-O4-Cr1	O1-Nb1-O2	O3-Nb2-O4
Cr1	162.49	167.81	158.71	174.60	102.47	102.02
Cr2	170.53	170.53	170.53	170.53	102.20	102.20
Cr3	164.78	167.72	164.8	167.72	102.23	102.21



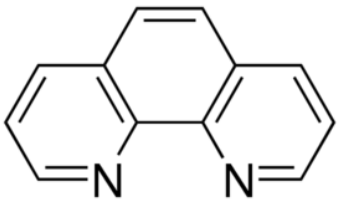
Slika 3.8: Prikaz kristalne struktura **Cr2** u prostoru

Tablica 3.8: Udaljenosti u –O–Nb$^{(V)}$–O– mostu [Å]

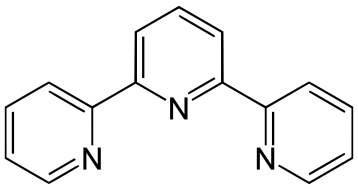
Spoj	Cr1-O1	O1-Nb1	Nb1-O2	O2-Cr2	Cr2-O3	O3-Nb1	Nb1-O4	O4-Cr1	Cr1-Cr2
Cr1	1.92	1.80	1.80	1.90	1.91	1.79	1.8	1.91	5.41
Cr2	1.89	1.78	1.78	1.89	1.89	1.78	1.78	1.89	5.36
Cr3	1.91	1.79	1.79	1.91	1.91	1.79	1.79	1.91	5.41



Slika 3.9: Bipiridin



Slika 3.10: Fenantrolin



Slika 3.11: Terpiridin

3.5 Kompleksni spojevi M_2Cr_2 (M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II)) s oksalatnim anionom u mostu

Magnetska svojstva

Istraživanje magnetskog ponašanja kompleksnih spojeva mijenjanjem različitih liganada te takav utjecaj na kristalnu strukturu nije jedini način proučavanje povezanosti kristalne strukture i magnetskih svojstava. Zanimljivo je proučavati kako se zamjena pojedinih magnetskih (metalnih) centara u istom kristalnom motivu odražava na magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva. Tom je motivacijom proučavano magnetsko međudjelovanje preko oksalatnog aniona koji premošćuje (slika 3.12) Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) Mn(II) ione. Oksalatni mostovi u kompleksnim spojevima zanimljivi su zbog svoje rigidnosti čime se dobivaju planarni mostovi čija planarnost pogoduje magnetskom međudjelovanju superizmjene magnetskih centara [67]. Također, oksalatni anioni su dobri donori, omogućuju vezanje različitih liganada na sebe. Zanimljivi su i zbog mogućnosti istraživanja feroelektričnog ponašanja [68]. Zamjenom metalnog centara u dimeru mogu se mijenjati orbitale koje sudjeluju u međudjelovanju izmjene, a time se mijenja karakter i jakost međudjelovanja superizmjene.

Metalni centri Cu(II) imaju devet elektrona u valentnoj d-ljusci od kojih je jedan nesparen. Prema tome, međudjelovanje spinova $S = 1/2$ u dimerima bakra odvija se preko $d_{x^2-y^2}$ orbitale. Dosadašnja eksperimentalna istraživanja pokazuju da se u dimerima Cu(II) oksalatnim anionom mogu prenositi i antiferomagnetsko i feromagnetsko međudjelovanje [7], [69], [70], [71], [72], [73], [74], [75]. Neki teorijski računi govore da se dominantan doprinos jakosti magnetskog međudjelovanju preko oksalatnih mostova odvija između $d_{x^2-y^2}$ orbitala metala i σ orbitala oksalata [7], [70]. Ni(II) ima osam elektrona u valentnoj d-ljusci od kojih su šest sparena i dva nesparena što rezultira spinom $S = 1$. Prema tome, metalni centri u Ni(II) međudjeluju preko superizmjene $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} orbitala. Kako je već navedeno u opisu magnetskih svojstava tetranuklearnih kompleksnih spojeva Ni(II) kubanske strukture, kod Ni(II) prisutan je značajan doprinos ZFS. Magnetsko ponašanje Co(II) u oktaedarskom okruženju je složeno zbog magnetskog doprinosa koji dolazi od nezamrznute orbitalne količine gibanja. Co(II) ima sedam elektrona u valentnoj d-ljusci od kojih su četiri sparena što odgovara spinu $S = 3/2$ i orbitalnoj količini gibanja $L = 3$. Spin-orbit vezanje Co(II) u oktaedarskom okruženju je dominantan magnetski doprinos. Iz literature je poznato da parametar spin-orbit vezanja λ iznosi

oko $-245K$ [7]. Metalni centri Mn(II) imaju pet elektrona u valentnoj d-ljusci. Svi elektroni su nespareni što rezultira ukupnim spinom $S = 5/2$ pojedinog metalnog centra Mn(II). Magnetsko međudjelovanje superizmjene preko oksalatnog aniona u dimerima Mn(II) se odvija preko svih d-orbitala (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).

Istraživani spojevi

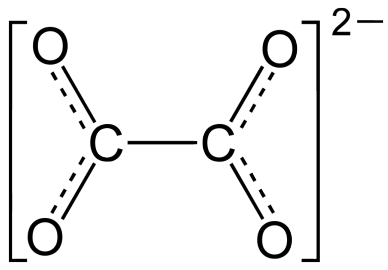
Istraživana su četiri nova kompleksna spoja istog kristalnog motiva, a različitih magnetskih centara: $[M(phen)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2{\cdot}4H_2O$, M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) [$\mathbf{Cu_2Cr_2}$, $\mathbf{Ni_2Cr_2}$, $\mathbf{Co_2Cr_2}$ i $\mathbf{Mn_2Cr_2}$] (vidi tablicu 3.9). Sintezu spojeva i strukturnu karakterizaciju rendgenskom difrakcijom napravili su u laboratorijama Zavoda za kemiju materijala na Institutu Ruđer Bošković dr. sc. Marijana Jurić i dr. sc. Lidija Androš Dubraja. Detalji sinteze spojeva i strukturne karakterizacije mogu se pronaći u [76]. Kompleksni spojevi sastoje od dimera istog metala M i dva izolirana monomera Cr(III).

Tablica 3.9: Istraživani spojevi

Spoj	Kratica	Broj	CCDC
$[(Cu(phen)_2)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2{\cdot}4H_2O$	Cu_2Cr_2	(1)	1542035
$[(Ni(phen)_2)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2{\cdot}4H_2O$	Ni_2Cr_2	(2)	-
$[(Co(phen)_2)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2{\cdot}4H_2O$	Co_2Cr_2	(3)	1542034
$[(Mn(phen)_2)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2{\cdot}4H_2O$	Mn_2Cr_2	(4)	1542033

Kristalna struktura

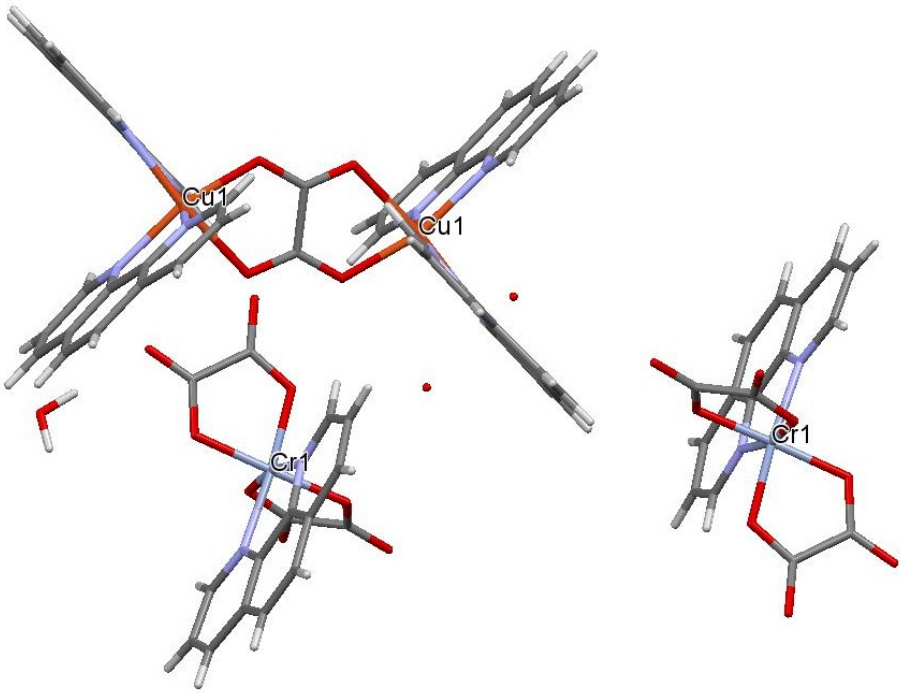
Kompleksni spojevi M_2Cr_2 (M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II)) su istog strukturnog motiva, s malim razlikama u duljinama veza (do 0.1 Å). Spojevi kristaliziraju u prostornoj grupi $P\bar{1}$. Kristalna struktura sastoji se od jednog simetričnog dinuklearnog kationa $[M(phen)_2(C_2O_4)]^{2+}$, dva simetrična ekvivalentna mononuklearna aniona $[Cr(phen)(C_2O_4)_2]^-$ i 4 H_2O molekule. Kris-



Slika 3.12: Oksalatni anion, C_2O_4, u mostu

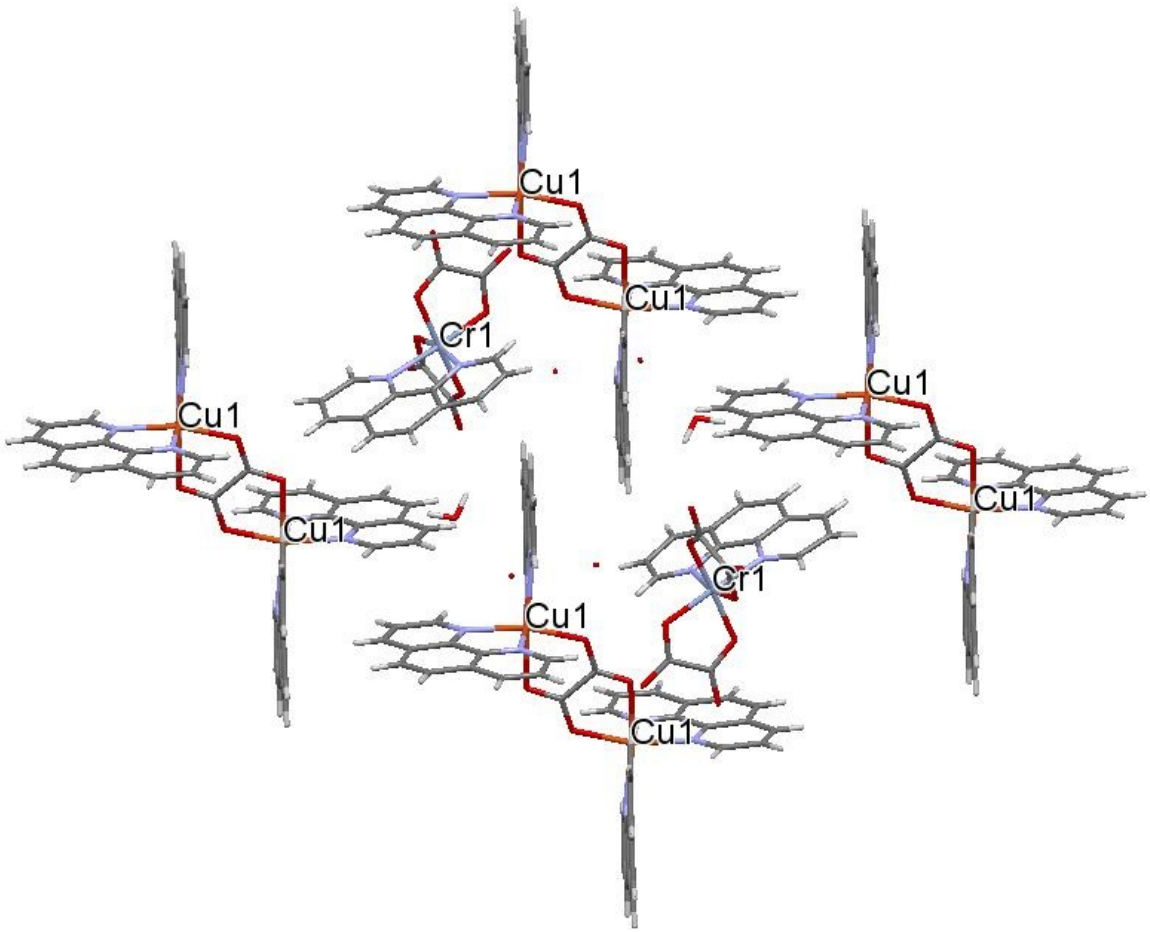
talna struktura Cu_2Cr_2 prikazana je na slikama 3.14 i 3.13. Ovu i ostale kristalne strukture

može se pronaći u Cambridge kristalografskoj bazi CCDC pod brojevima koji su navedeni u tablici 3.9. Molekulske jedinke međusobno nisu povezane u lance ili mreže već su izolirane (slika 3.14). Metalni centri u dimeru povezani su oksalatnim anionom. Za kompleksni spoj Ni_2Cr_2 nisu dobiveni prikladni kristali za difrakciju rentgenskih zraka na monokristalu, no mjerenjem rendgenske difrakcije na prahu dobiveno je vrlo dobro slaganje s difraktogramom Co_2Cr_2, što zajedno s drugim mjerenjima elementne i termičke analize , IR i elektronske spektroskopije ([76]) sugerira da se Ni_2Cr_2 sastoji od istog strukturnog motiva kao i preostali gore navedeni kompleksni spojevi. Metalni centri dimera nalaze se u deformiranom oktaedarskom okruženju.



Slika 3.13: Kristalna struktura od Cu_2Cr_2

Koordinirani su preko četiri dušika iz dvije molekule fenantrolina i dva kisika koji dolaze od oksalata. Duljine veza metal-ligand u dimeru iznose nešto više od 2Å i najdulje su za kompleksni spoj Mn_2Cr_2, u kojem iznose oko 2.2Å . Metalni centri u dimeru povezani su oksalatnim anionom, $C_2O_4^{2-}$, u mostu koji je gotovo planaran. Udaljenosti između metalnih centara duž oksalatnog mosta u kationu najveća je između Mn(II) i iznosi 6.785Å , dok je najkraća između Co(II) i iznosi 6.692Å . Udaljenosti među centrima su 5.567Å za dimer Mn(II), 5.448Å za dimer Co(II) i 5.567Å za dimer Cu(II). Duljina veze između kisika i ugljika u oksalatu iznosi oko 1.2Å u istraživanim kompleksnim spojevima. Kutovi u oksalatnom mostu gotovo su isti u svim kompleksnim spojevima i iznose oko 114° između M-O-C te oko 126° između O-C-O. Metalni centri aniona Cr(III) također imaju oktaedarsku koordinaciju. Oktaedarsko okruženje Cr(III)



Slika 3.14: Kristalna struktura od Cu_2Cr_2

čine četiri N i dva O. Metalni centri kationa, M(II), i metalni centri aniona, Cr(III), međusobno su izolirani.

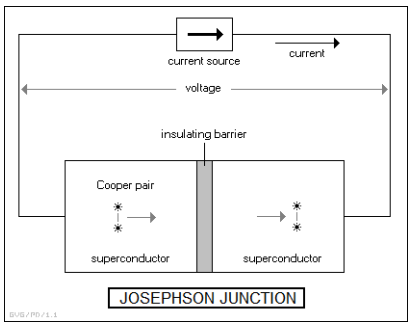
Poglavlje 4

Mjerni uređaj i postupak mjerenja

4.1 SQUID magnetometar

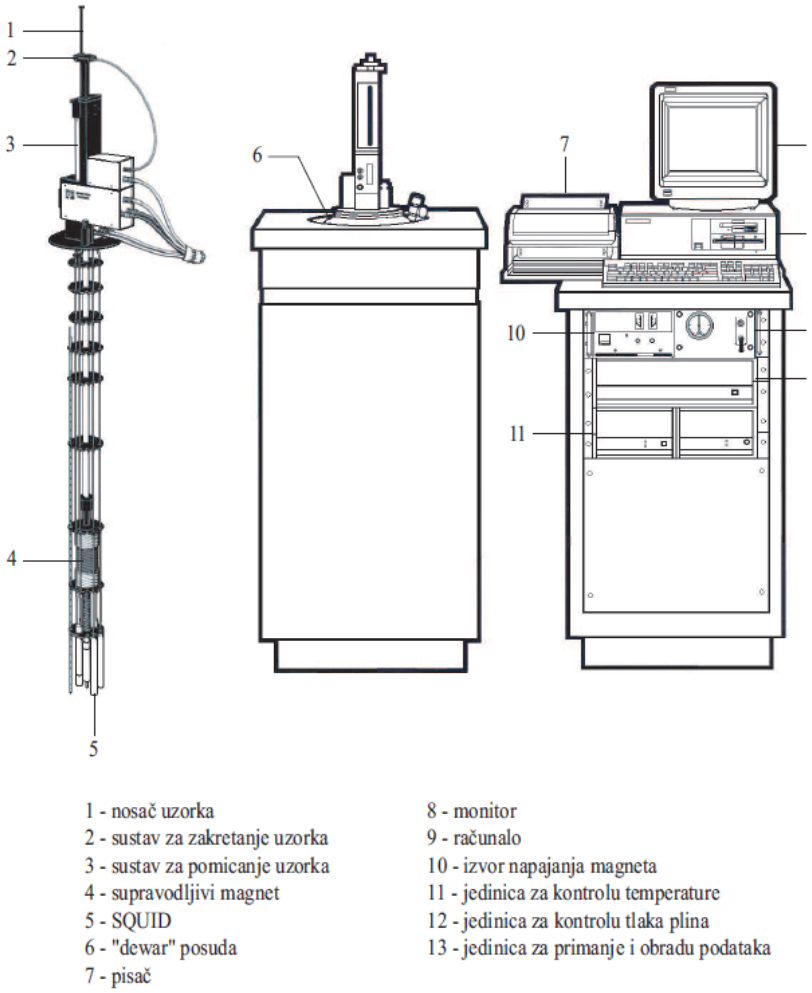
Magnetska mjerenja izvršena su na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu SQUID (eng. *Superconducting Quantum Interference Device*) magetometrom MPMS-5 (Quantum Desing's Magnetic Property Measurment System) u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava. SQUID je strujno-naponski pretvarač magnetskog toka temeljen na Josephsonovom efektu i to je do danas najpreciznija metoda za mjerenje magnetizacije odnosno magnetskog momenta. Pomoću SQUID magnetometra moguće je detektirati magnetski moment s osjetljivošću od 10^{-9}emu.

Josephsonov efekt izračunao je istoimeni britanski fizičar 1962. godine, za što je, zajedno s Leom Esakijem i Ivarom Giaeverom koji su efekt eksperimentalno opazili, 1973. dobio Nobelovu nagradu. Ovaj efekt se opaža u situaciji kada električna struja (Cooperovih parova) teče kvantnim tuneliranjem između dva supravodiča odvojena tankim izolatorskim slojem, slika 4.1. Primijenjeno magnetsko polje stvara se supravodljivim magnetom. Polje je u vertikalnom smjeru i može se generirati polje iznosa do 55000 Oe. Signal se detektira pomoću supravodljivih detekcijskih zavojnica tako da se uzorak pomiče kroz sustav supravodljivih detekcijskih zavojnica koje su povezane sa SQUID uređajem u supravodljivom krugu. Struja detekcijskih zavojnica induktivno

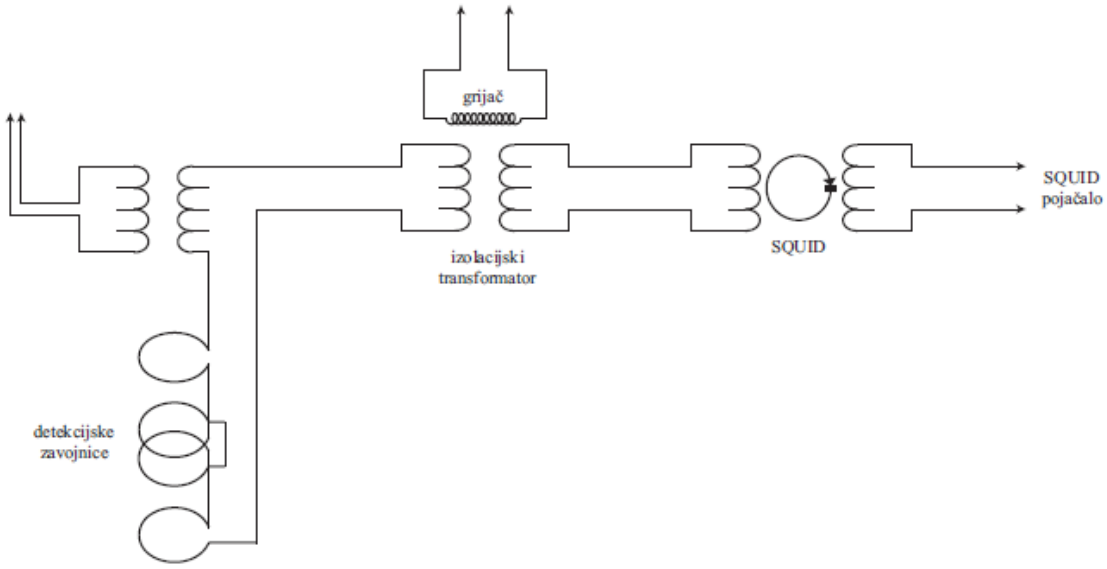


Slika 4.1: Josephsonov spoj [77]

je vezana sa SQUID-ovim senzorom. Uzorak se pomiče kroz zavojnice te magnetski moment uzorka inducira električnu struju u detekcijskim zavojnicama. Kako detekcijske zavojnice, supravodljive žice i zavojnice SQUID-a, tvore supravodljivu petlju, svaka promjena magnetskog toka u detekcijskim zavojnicama stvara promjenu struje u detekcijskom krugu koja je proporcionalna promjeni magnetskog toka. Četiri supravodljive zavojnice namotane su u konfiguraciju gradiometra drugog reda (gornja i donja u suprotnim smjerovima od dviju središnjih). Ovakva konfiguracija zavojnica omogućava smanjenje signala šuma koji dolazi od fluktuacije magnetskog polja supravodljivog magneta kao i šuma pozadine. Kako je SQUID iznimno osjetljiv na promjene magnetskog polja, sam senzor treba biti zaštićen od promjena magnetskog polja u laboratoriju i velikog magnetskog polja supravodljivog magneta pomoću supravodljivog magnetskog štita koji okružuje uređaj. Za dobivanje preciznih mjerenja nije nužno da je magnetsko polje unutra iznimno malo, već da je iznimno stabilno. Na slikama 4.2 i 4.3 prikazani su MPMS magnetometar i sustav za mjerenje magnetskog momenta.



Slika 4.2: MPMS magnetometar



Slika 4.3: Sustav za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja

Pomoću SQIUD magnetometra je moguće mjeriti magnetski moment u temperaturnom rasponu od 1.8-400 K, a uz umetanje posebnog grijača i do 800 K. Stabilnost temperature može se postići unutar milikelvina pri mjerenjima na niskim temperaturama, odnosno unutar 0.1 K pri mjerenjima na visokim temperaturama. Temperatura se može mijenjati kontinuirano. Niske temperature postižu se ulijevanjem tekućeg helija u uređaj, dok se temperature ispod 4.2 K postižu (dodatnim) hlađenjem u podtlaku.

4.2 Postupak mjerenja

Istraživanje magnetskih svojstava materijala SQUID magnetometrom obuhvaća mjerenje magnetizacije pri različitim vanjskim parametrima koje možemo mijenjati i koji su stabilni prilikom mjerenja. Vanjske parametre koje možemo mijenjati su temperatura i primijenjeno vanjsko magnetsko polje, koje se, kako je navedeno, generira pomoću supravodljivog magneta. Na taj način je moguće proučavati promjenu magnetizacije uzorka s promjenom temperature (dobivena krivulja je $M(T)$ ovisnost) i promjenu magnetizacije s primijenjenim vanjskim magnetskim poljem (dobivena krivulja je $M(H)$ ovisnost). Moguće je mjeriti i relaksacijske učinke mjerenjem relaksacije magnetizacije u vremenu. Za istraživanje memorijskih učinaka i/ili anizotropije $M(T)$ krivulja se mjeri na dva načina. Kod tzv. ZFC (eng. Zero-field cooled) mjerenja mjeri se magnetizacija u ovisnosti o temperaturi uzorka ohlađenog bez primijenjenog vanjskog magnetskog polja (*Zero-field*). Magnetizacija u ovisnosti o temperaturi uzorka ohlađenog u ne-

kom primijenjenom vanjskom magnetskom polju mjeri se u tzv. FC (eng. *Field cooled*) načinu mjerenja $M(T)$ ovisnosti. Razdvajanje krivulja $M(T)$ prikazanih na istom grafu upućuje na postojanje memorijskih učinaka i/ili anizotropije u uzorku. $M(T)$ krivulje temperaturnih ovisnosti magnetizacije se mjere za više različitih primijenjenih vanjskih magnetskih polja. Mjerenje u visokim ili niskim primijenjenim magnetskim poljima ima svoje prednosti i nedostatke. Visoka primijenjena magnetska polja mogu razmazati učinke koji se opažaju prilikom mjerenja u niskim magnetskim poljima, no mjerenjem u visokim poljima dobiva se bolji signal, tj. veći magnetski moment, za razliku od mjerenja u niskim poljima gdje signal može biti reda dijamagnetskog doprinosa uzorka. Nadalje, odziv materijala na primijenjeno magnetsko polje naziva se magnetska susceptibilnost, χ. Magnetska susceptibilnost iz mjerenja dobiva se na način da se magnetizacija podijeli s primijenjenim vanjskim magnetskim poljem, $\chi = M/H$. Kako se magnetska susceptibilnost općenito definira kao derivacija magnetizacije po primijenjenom magnetskom polju, prilikom mjerenja na niskim temperaturama u višim poljima može se dogoditi da je $\chi = M/H \neq dM/dH$ te se na taj način računaju pogrešne vrijednosti za χ. Stoga mjerenja $M(H)$ krivulja na pojedinim temperaturama daju informacije pri kojim je poljima magnetizacija i dalje linearana s primijenjenim poljem. Histerezni učinci opažaju se mjerenjem $M(H)$ petlje 50000 Oe $\rightarrow$ -50000 Oe $\rightarrow$ 50000 Oe.

Poglavlje 5

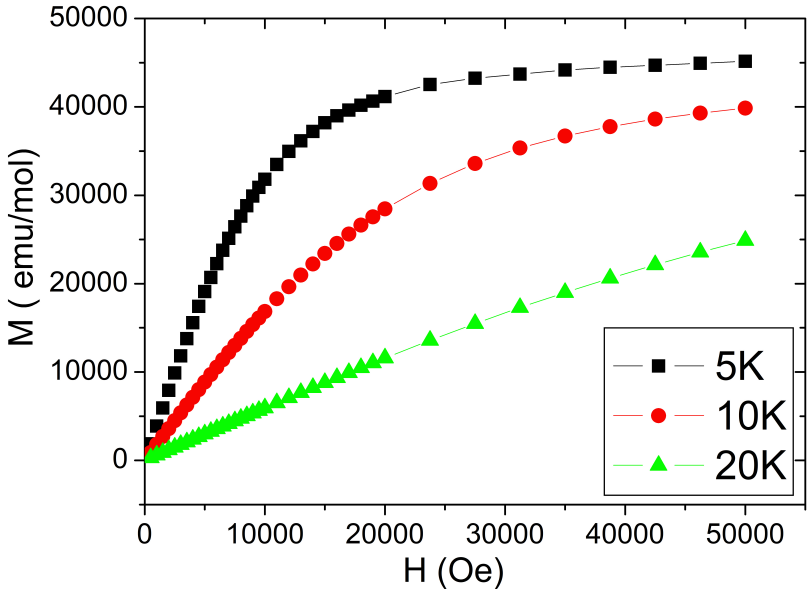
Tetranuklearni kompleksni spojevi Ni(II)

5.1 Kompleksni spojevi kubanske strukture

Rezultati

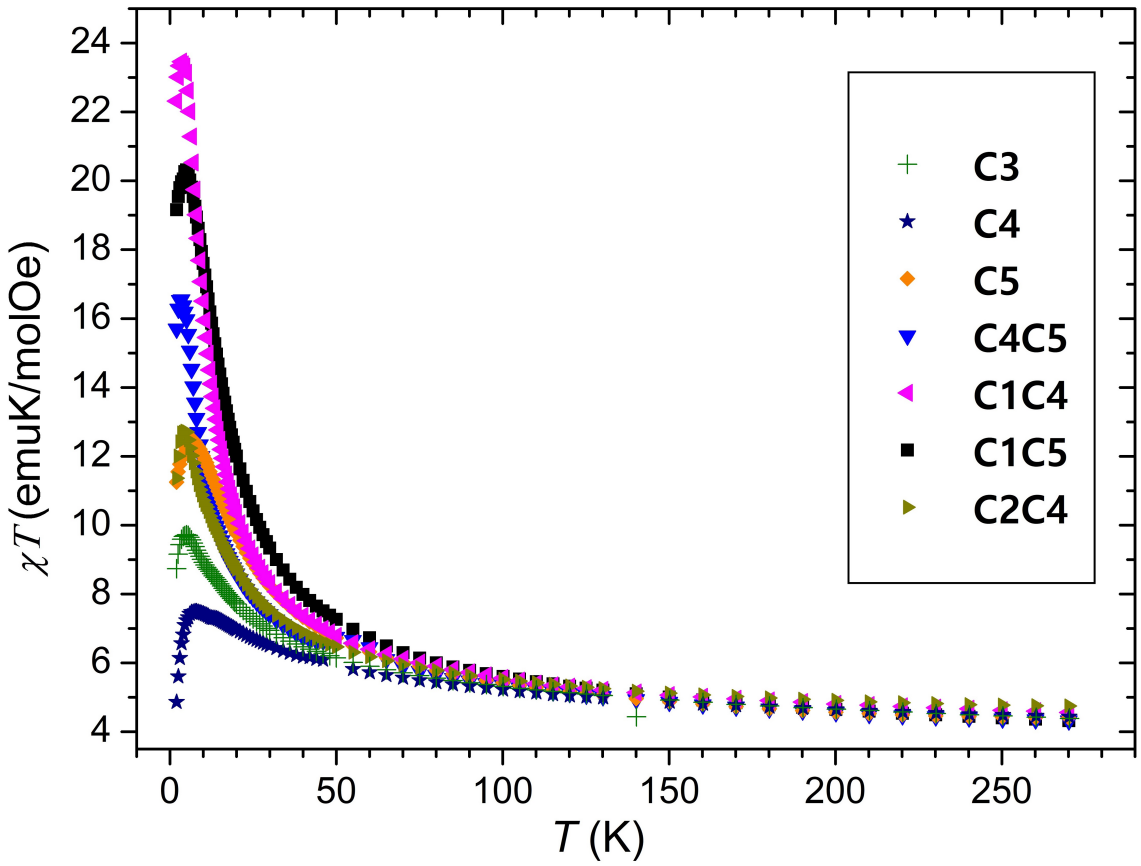
Istraživano je magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva **C1C5**, **C2C5**, **C3C5**, **C4C5**, **C5**, **C1C4**, **C2C4**, **C3C4**, **C4**, **C1C3**, **C2C3**, **C3** i **C2** u polikristalnom obliku mjerenjem $M(T)$ ovisnosti u temperaturnom intervalu 2-270 K te mjerenjem $M(H)$ ovisnosti na nekoliko temperatura. Od izmjerenog magnetskog momenta oduzet je temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos koji dolazi od ampule u kojoj se uzorak mjeri ($5{\cdot}10^{-6}$ emu u magnetskom polju od 1000 Oe), temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos uzorka koji se računa preko Pascalove formule $\chi_D = 0.5 \cdot M_r \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} i temperaturno neovisni paramagnetski doprinos koji iznosi $100 \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} za mononuklearni Ni(II).

Na slici 5.1 prikazana su mjerenja $M(H)$ ovisnosti na nekoliko različitih temperatura jednog od kompleksnih spojeva, **C1C5**. Mjerene krivulje $M(H)$ drugih kompleksnih spojeva slijede isto ponašanje kao i prikazano za **C1C5**. U najnižoj mjerenoj temperaturi od 5 K $M(H)$ krivulje teže prema očekivanoj vrijednosti zasićene magnetizacije po molu koja bi dolazila od jednog paramagnetskog centra spina $S = 4$ gdje su pojedini magnetski centri Ni(II) vezani feromagnetski u tzv. *giant spin* $S = 4$, a iznosi $4g \cdot S \cdot 5585$ [emu/mol] = 44680 emu/mol (uz $g = 2$). Mjerena je i petlja histereze jednog od kompleksnih spojeva, **C4C5**, na 2 K te je ustanovljeno da uzorak nema histerezu. U niskim primijenjenim magnetskim poljima krivulje $M(H)$ su linearne, što opravdava računanje magnetske susceptibilnosti u niskim poljima kao $\chi = M/H$.



Slika 5.1: Mjerenja $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **C1C5**

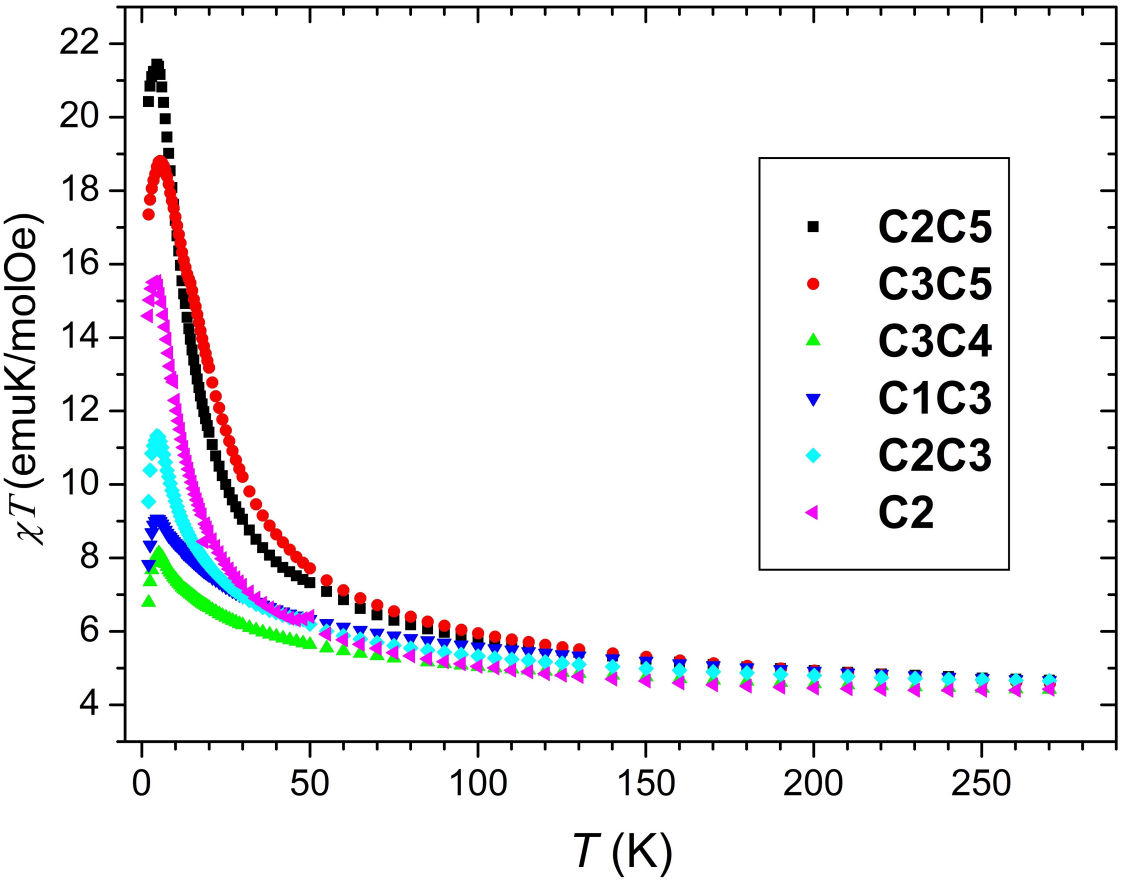
Na slikama 5.2 i 5.3 prikazane su magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi istraživanih tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva kubanske strukture. $\chi T(T)$ ima isti oblik kod svih istraživanih kompleksnih spojeva. Snižavanjem temperature umnožak $\chi T(T)$ kod svih kompleksnih spojeva blago raste do temperature od 50 K te poslije koje naglo raste do svoje maksimalne vrijednosti na oko 5 K, poslije koje naglo opada. Maksimalne vrijednosti umnoška $\chi T(T)$ značajno se razlikuju među kompleksnim spojevima i protežu se u širokom rasponu od 7.5 emuK/molOe za kompleksni spoj **C4** do 23.5 emuK/molOe za kompleksni spoj **C1C4**. Kod nekih kompleksnih spojeva su opažene neočekivano visoke vrijednosti maksimuma krivulje $\chi T(T)$, mnogo više nego što iznosi očekivana vrijednost četiri feromagnetski vezana magnetska centra Ni(II) spina $S = 1$ u jedan ukupni spin $S = 4$, koja bi iznosila 10 emuK/molOe uz $g = 2.0$. Opaženi su neočekivano visoki maksimumi među kompleksnim spojevima s ligandima različitih alkohola, osobito među onima kod kojih se alkoholi značajno razlikuju po broju C atoma. Na visokim temperaturama termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene i pojedini magnetski centri Ni(II) ponašaju se kao zasebni paramagnetski centri $S = 1$. Vrijednosti umnoška $\chi T(T)$ pojedinih kompleksnih spojeva na najvišoj mjerenoj temperaturi prikazane su u tablici 5.1. One odgovaraju očekivanim vrijednostima za četiri nemeđudjelujuća magnetska centra $S = 1$.



Slika 5.2: Ovisnost $\chi T(T)$ tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva **C1C5**, **C4C5**, **C5**, **C1C4**, **C2C4**, **C4** i **C3**

Tablica 5.1: Vrijednosti umnoška susceptibilnosti i temperature, χT [emuK/molOe] na najvišoj mjerenoj temperaturi i odgovarajući g faktor

Kompleksni spoj	χT [emu K/ mol Oe]	g
C1C5	4.123	2.05
C2C5	4.557	2.13
C3C5	4.579	2.14
C4C5	4.215	2.05
C5	4.450	2.10
C1C4	4.452	2.11
C2C4	4.639	2.15
C3C4	4.305	2.07
C4	4.325	2.08
C1C3	4.556	2.13
C2C3	4.545	2.13
C3	4.275	2.07
C2	4.319	2.08



Slika 5.3: Ovisnost $\chi T(T)$ tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva **C2C5**, **C3C5**, **C3C4**, **C1C3**, **C2C3**, **C2**

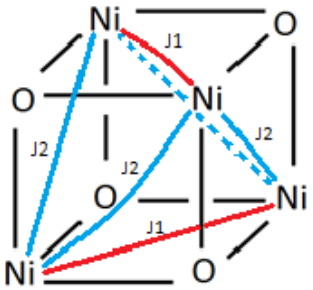
Mjerene su ZFC i FC krivulje kompleksnih spojeva **C1C5** i **C2C5** u svrhu dobivanja informacija o memorijskim učincima i anizortopiji. Mjerenja pokazuju da ne dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivulja.

Međudjelovanje superizmjene Ni(II) prenosi se preko dva kisikova mosta. Svaki Ni(II) međudjeluje s preostala tri Ni(II). Dakle, postoji šest magnetskih međudjelovanja. Ovisno o razlikama u udaljenostima među ionima nikla za bliske udaljenosti može se pretpostaviti da su približno jednake. Na taj način broj različitih magnetskih parametara u prilagodbi je smanjen i omogućuje dobivanje pouzdanijih parametara iz prilagodbe. U sljedećoj tablici dane su prosječne udaljenosti između niklovih iona u kubanskoj kocki.

Tablica 5.2: Prosječna udaljenost između niklovih iona u kubanskoj kocki. U retku Kraće veze dan je prosjek četiri kraće veze. U retku Dulje veze je računat prosjek dvije dulje veze

Kompleksni spoj	Kraće veze	Dulje veze
C1C5	3.071	3.322
C4C5	3.100	3.303
C5	3.084	3.313
C1C4	3.065	3.324
C2C4	3.074	3.344
C4	3.077	3.358
C3	3.076	3.353

Prema standardnoj klasifikaciji ovi kubani spadaju u skupinu 4+2 spojeva. Prema tome, za modeliranje magnetskih međudjelovanja Ni(II) dovoljno je pretpostaviti dva različita parametra magnetskih međudjelovanja kako je prikazano na slici 5.4.



Slika 5.4: Magnetska međudjelovanja

Hamiltonijan međudjelovanja izmjene je dan jednadžbom 5.1:

$$H_S = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_3 \cdot S_4) - J_2(S_1 \cdot S_3 + S_1 \cdot S_4 + S_2 \cdot S_3 + S_2 \cdot S_4) \tag{5.1}$$

gdje su J_1 i J_2 parametri međudjelovanja izmjene Ni(II) iona. Spinski hamiltonijan 5.1 je dijagonalan u bazi $|S_1 S_2 S_3 S_4 S_{12} S_{34} S M >$ gdje su $S_{12} = S_1 + S_2$, $S_{34} = S_3 + S_4$, $S = S_{12} + S_{34}$. ZFS doprinos koji odgovara ovoj bazi je:

$$H_{ZFS} = D(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3}) \tag{5.2}$$

Doprinos u hamiltonijanu koji odgovara međudjelovanju molekula dan je izrazom 5.3:

$$H_{IM} = -zJ' < S_Z > S_Z \tag{5.3}$$

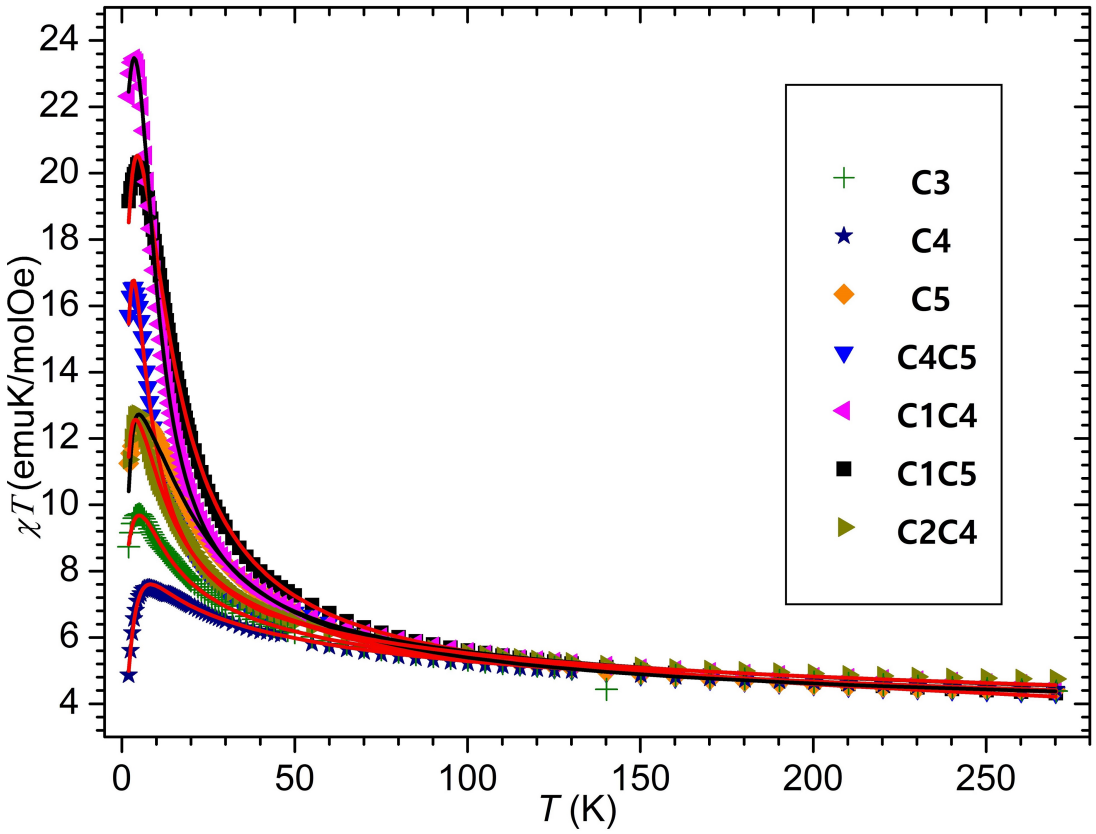
Ukupni hamiltonijan je sada:

$$H = H_S + H_{ZFS} + H_{IM} + g\mu_B H S_Z \tag{5.4}$$

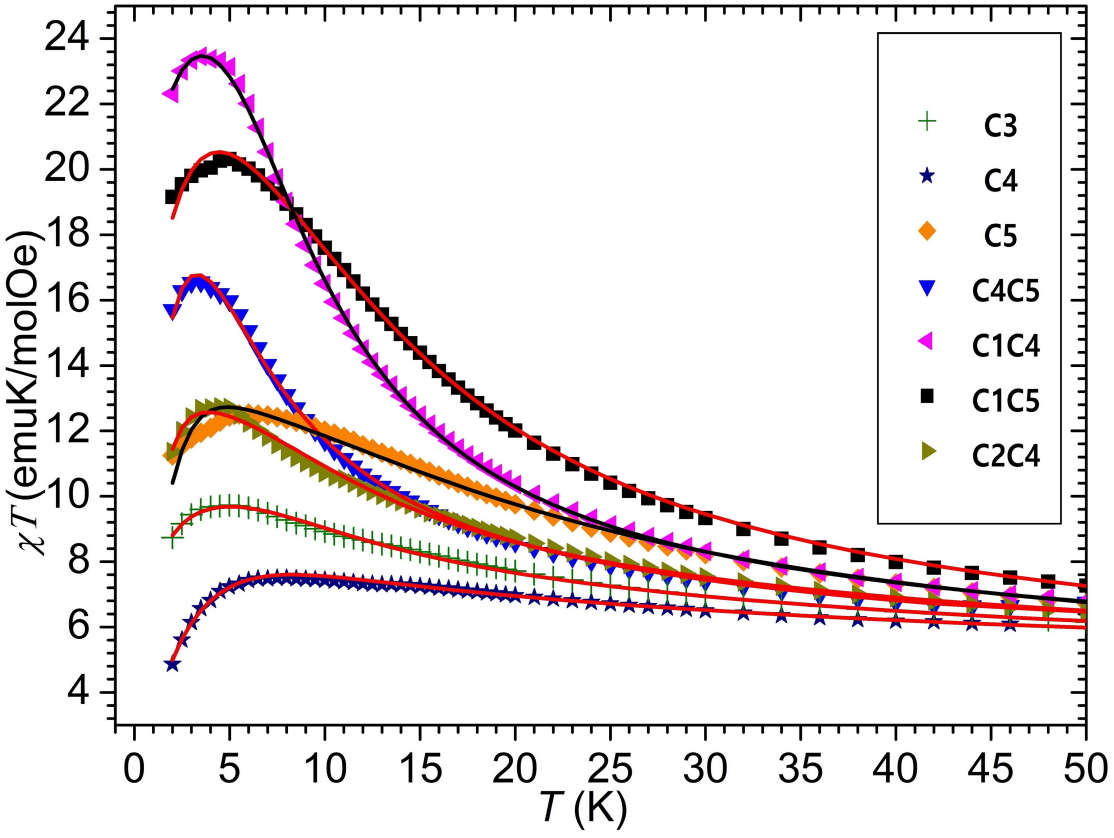
Podaci magnetske susceptibilnosti u ovisnosti o temperaturi prilagođavani su na hamiltonijan 5.4. Kako se zbog velikog broja prilagođavanih parametara mogu dobiti nepouzdani numerički rezultati kao i višestruke, numerički uspješne prilagodbe, provedeni su pažljivi računi prilagođavanjem na različite prikaze funkcije susceptibilnosti mijenjanjem širokog raspona početnih koraka prilagodbe te fiksiranjem pojedinih parametara. Mjereni podaci su prilagođavani istovremeno na $\chi(T)$ i $\chi(T)T$ ovisnosti kako bi se posebno u prilagodbi obuhvatila oba suprotna temperaturna područja, niske temperature i visoke temperature, kao i ista težina u prilagodbi mjerenih podataka pojedinih temperaturnih područja. Također, da bi se umanjila nepouzdanost istog utjecaja *g* parametra i ostalih slobodnih parametara (*D* i *zJ'*) u prilagodbi, početni korak numeričke prilagodbe mijenjan je u širokom rasponu svih prilagođavanih parametara. Posebice, kako je utjecaj *g* faktora u numeričkoj prilagodbi iznimno osjetljiv, *g* nije prilagođavan kao slobodni parametar u prilagodbi već je ručno mijenjan u intervalu 1.97-2.32 s korakom 0.005. Dobiveni najbolji parametri prilagodbe dani su u tablici 5.3, dok su numeričke prilagodbe (u $\chi T(T)$ prikazu) prikazane na slikama 5.5 i 5.7.

Tablica 5.3: Dobiveni magnetski parametri iz prilagodbi u temperaturnom intervalu 2-270 K

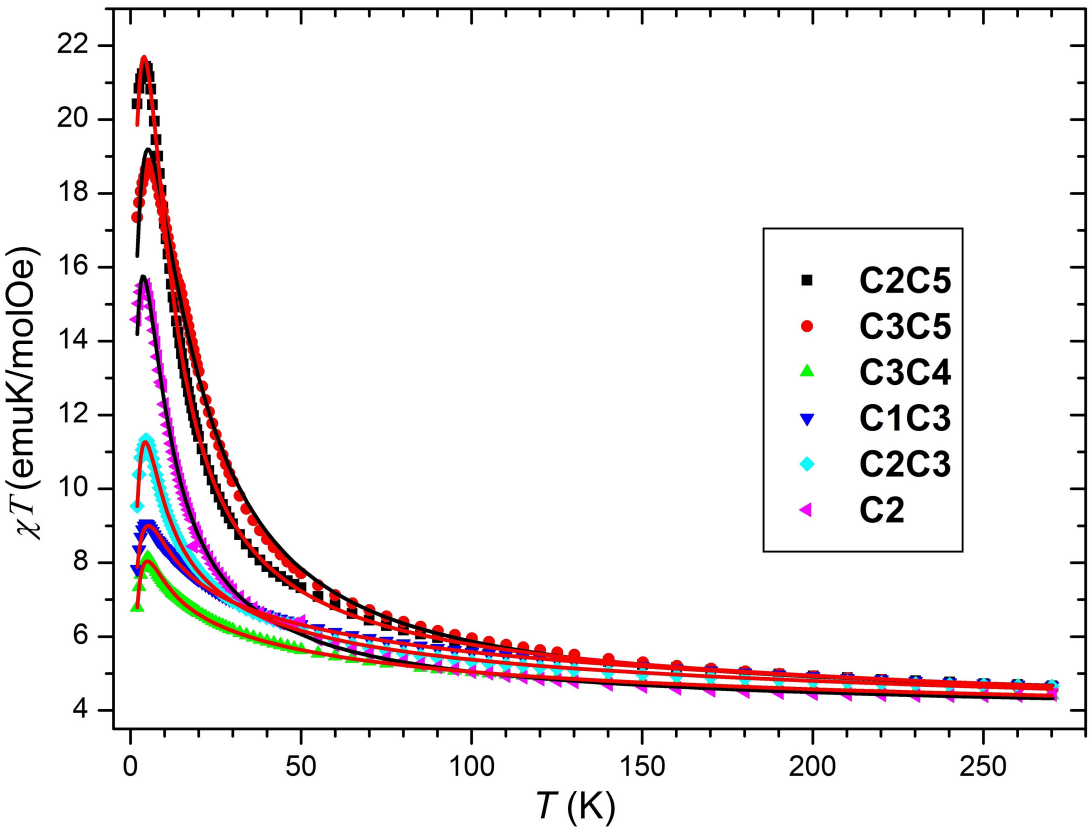
Spoj	g	J_1[K]	J_2[K]	D[K]	zJ'[K]	R
C1C5	2.04	-17.73	34.94	-1.59	-0.04	0.99974
C2C5	2.13	-15.24	29.16	-1.30	-0.05	0.99983
C3C5	2.025	-15.16	37.00	-1.65	-0.07	0.99912
C4C5	2.16	-14.08	23.34	-0.66	-0.09	0.99990
C5	2.00	-14.65	34.48	-0.68	-0.16	0.99932
C1C4	2.085	-23.44	31.69	-2.51	-0.02	0.99992
C2C4	2.09	-19.33	33.45	-0.40	-0.13	0.99976
C3C4	2.055	-22.09	32.34	-0.14	-0.14	0.99996
C4	2.105	-21.94	33.84	0.19	-0.17	0.99989
C1C3	2.155	-25.16	37.40	0.01	-0.07	0.99987
C2C3	2.115	-17.43	27.80	-0.41	-0.20	0.99994
C3	2.095	-20.18	32.58	-0.003	-0.08	0.99988
C2	2.000	-14.72	27.47	-0.82	-0.08	0.99984



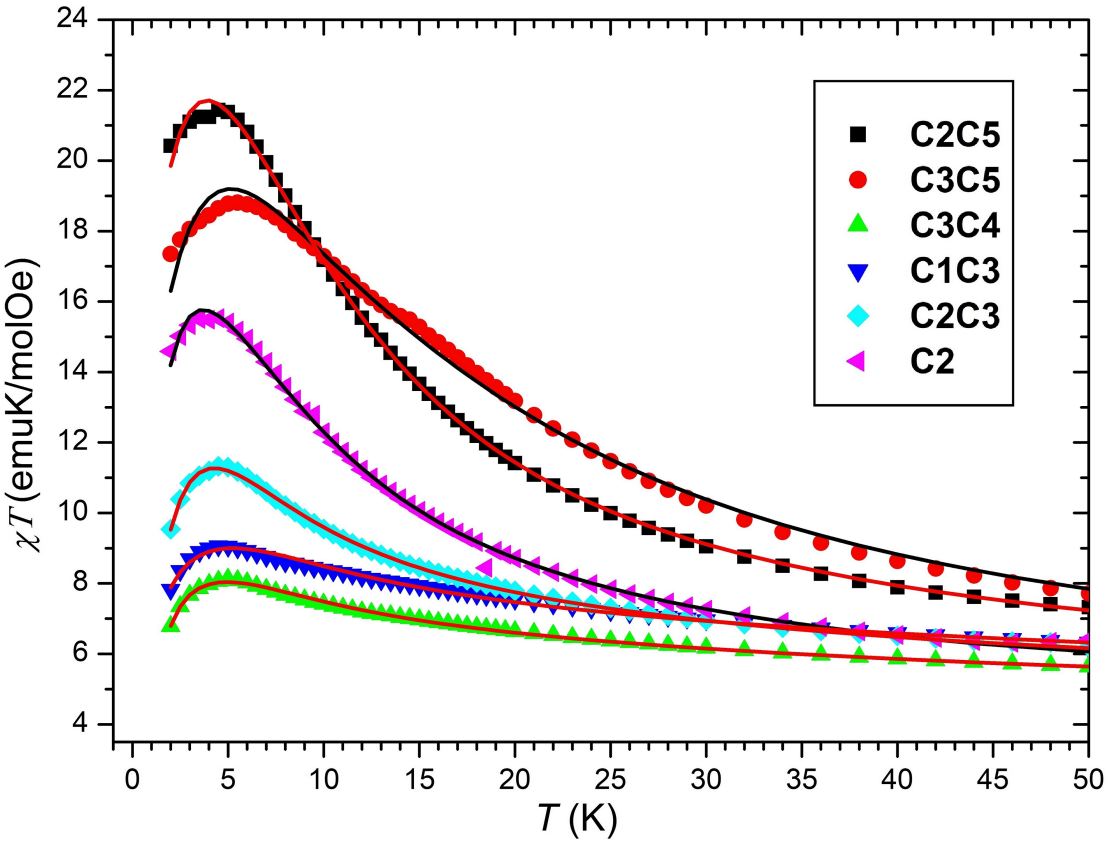
Slika 5.5: Prilagodba podataka kompleksnih spojeva **C1C5**, **C4C5**, **C5**, **C1C4**, **C2C4**, **C4** i **C3** na hamiltonijan 5.4



Slika 5.6: Uvećani prikaz u temperaturnom intervalu 2-50 K gornje prilagodbe.



Slika 5.7: Prilagodba podataka kompleksnih spojeva **C2C5**, **C3C5**, **C3C4**, **C1C3**, **C2C3**, **C2** na hamiltonijan 5.4

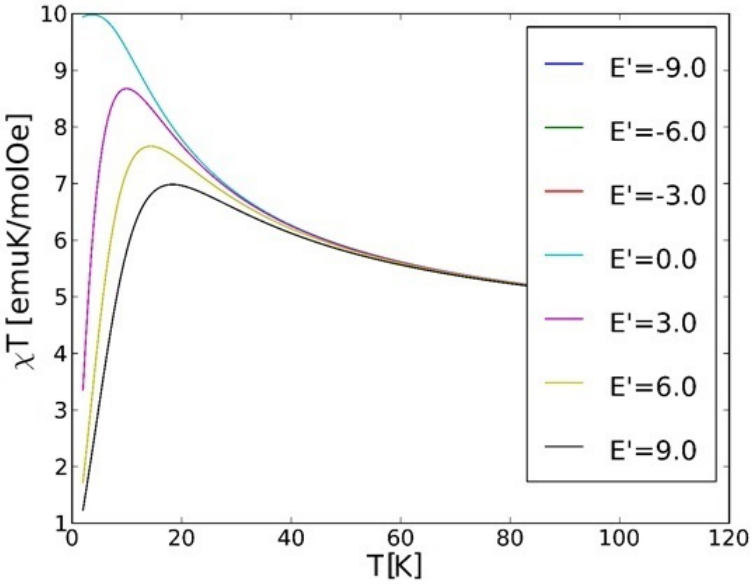


Slika 5.8: Uvećani prikaz u temperaturnom intervalu 2-50 K gornje prilagodbe.

Rasprava

Neočekivano visoke vrijednosti maksimuma umnoška $\chi T(T)$

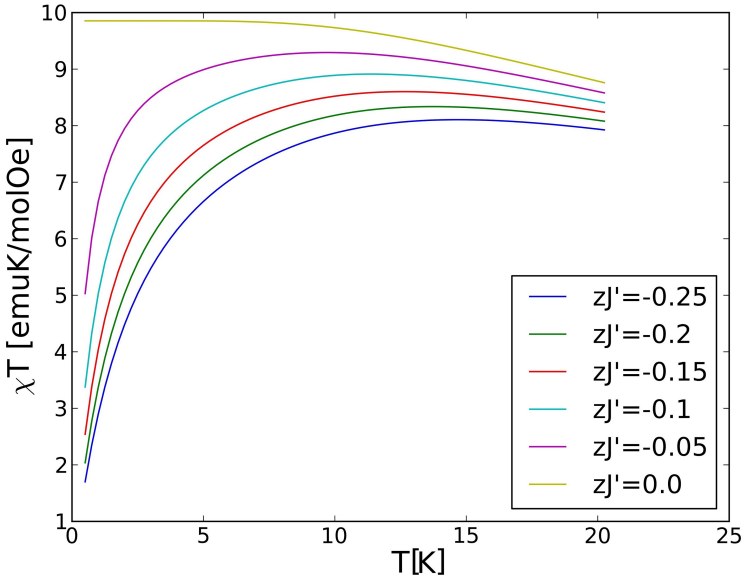
Neočekivano visoke vrijednosti maksimuma umnoška $\chi T(T)$ iznad 20 emuK/molOe su dobro reproducirane hamiltonijanom 5.4. Prema dostupnim informacijama u literaturi postoji samo jedan rad [78] u kojemu su opaženi ovako visoki maksimumi $\chi T(T)$ krivulje, no u tom radu krivulje nisu reproducirane numeričkim prilagodbama. Usporedbom numeričkih vrijednosti iz tablice 5.3 može se primijetiti da visoki maksimumi $\chi T(T)$ korespondiraju s dobivenim visokim vrijednostima D parametra doprinosa ZFS-a. Da bi pojasnili dobivene prilagodbe i razjasnili da visoki maksimumi $\chi T(T)$ krivulja dolaze od kvadratnog spinskog doprinosa sadržanog u osnom doprinosu ZFS-a načinjeno je nekoliko dodatnih numeričkih simulacija: uključivanje rompskog doprinosa ZFS-a u prilagodbu te simulacija utjecaja međudjelovanja molekula na oblik $\chi T(T)$ krivulje.



Slika 5.9: Utjecaj rompskog doprinosa ZFS na oblik krivulje $\chi T(T)$

Kako je oktaedarsko okruženje od Ni(II) znatno deformirano, proučavan je utjecaj rompskog parametra E doprinosa ZFS-a simuliranjem teorijskih krivulja i prilagodbom na mjerene podatke. Podaci se mogu uspješno reproducirati prilagodbom na model koji uključuje rompski doprinos ZFS-a, a ne uključuje međudjelovanje molekula, no dobivene vrijednosti parametra E doprinosa ZFS-a ne odgovaraju fizikalno opravdanim vrijednostima. Valja spomenuti da je u prilagodbi bilo potrebno uračunati mono-ionske doprinose ZFS-a. Utjecaj rompskog doprinosa

ZFS-a na izgled $\chi T(T)$ krivulje prikazan je na slici 5.9 gdje su krivulje simulirane za vrijednosti magnetskih parametra $J_1 = -14K$, $J_2 = 28K$, uz osni doprinos ZFS-a $D = 0$ i bez međudjelovanja molekula. Sa slike je vidljivo da je utjecaj rompskog doprinosa ZFS-a na oblik $\chi T(T)$ takav da snižava maksimum krivulje $\chi T(T)$.



Slika 5.10: Utjecaj međudjelovanja molekula na oblik krivulje $\chi T(T)$

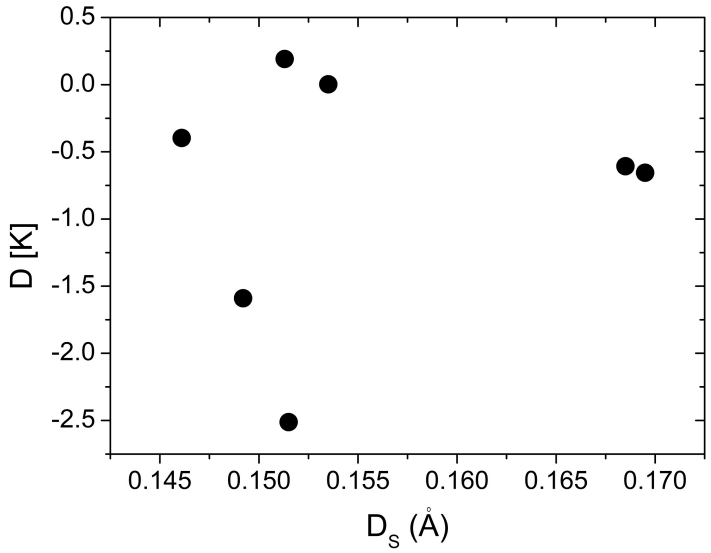
Na slici 5.10 je prikazan utjecaj međudjelovanja molekula na obilik krivulje $\chi T(T)$. Sa slike je vidljivo da antiferomagnetsko međudjelovanje molekula ne dovodi do povećanja maksimuma $\chi T(T)$ krivulja, no utječe na oblik $\chi T(T)$ na način da snažnije međudjelovanje molekula povisuje temperaturu maksimuma krivulje $\chi T(T)$. Simulirano je i feromagnetsko međudjelovanje molekula. Pokazalo se da ono dovodi do znatnog rasta $\chi T(T)$ na niskim temperaturama. Kao što je vidljivo iz mjerenih krivulja $\chi T(T)$, magnetsko ponašanje ovih istraživanih spojeva je takvo da $\chi T(T)$ pada za najniže mjerene temperature.

Na temelju provedenih simulacija i računa magnetske susceptibilnosti, gdje je naglasak bio na detaljnom proučavanju utjecaja pojedinih energijskih doprinosa, može se zaključiti da opaženi visoki maksimumi krivulja $\chi T(T)$ dolaze od kvadratnog spinskog doprinosa sadržanog u osnom doprinosu ZFS-a. S teorijskog stajališta, kvadratni spinski energijski doprinosi u magnetskom hamiltonijanu dolaze kao korekcija iz računa smetnje drugog reda u kojem se za perturbativni hamiltonijan uzima energijski doprinos spin-orbit vezanja [21]. U razjašnjenju faktora koji utječu na različite i tako visoke vrijednosti D parametra doprinosa ZFS-a razmatrana je najprije povezanost vrijednosti D s karakteristikama deformacije kristalne strukture. Motivi-

rano prijašnjim radom R. Boče i suradnika [79] [80], gdje je za centrosimetrični MX_6 oktaedar razmatrana korelacija vrijednosti parametra D doprinosa ZFS-a i parametra strukturne deformacije oktaedarskog okruženja iona definiranog kao $D_{str} = d_z - (d_x + d_y)/2$ gdje su $d_{x,y,z}$ duljine veza između Ni i X u smjerovima x, y i z, razmatrana je slična povezanost. Oktaedarsko okuženje Ni(II) u istraživanim kubanskim kompleksnim spojevima nije centrosimetrično, već je oblika da ga karakteriziraju tri kraće veze koje tvore veze u kubanu i tri duže veze koje tvore veze izvan kubana. Proučavana je stoga povezanost strukturnog parametra D_s definiranog kao $D_s = \overline{d_z} - (\overline{d_x} + \overline{d_y})/2$, gdje su $\overline{d_x}$, $\overline{d_y}$, $\overline{d_z}$ prosječne duljine veza u x, y i z smjerovima. Ova veza za kompleksne spojeve za koje je potpuno utočnjena struktura prikazana je na slici 5.11, dok su vrijednosti strukturne deformacije za pojedini kompleksni spoj dane u tablici 5.4 zajedno s nekim drugim karakteristikama strukturne deformacije koje će biti razmatrane u nastavku. Sa slike je vidljivo da vrijednosti D nisu korelirane s D_s definiranim na gornji način.

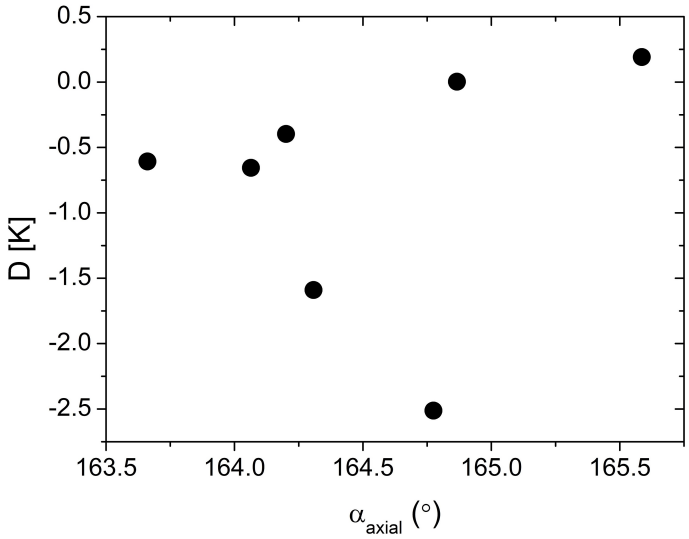
Tablica 5.4: Prosječne vrijednosti strukturnih karakteristika deformacije oktaedarskog okruženja od Ni(II)

Kompleksni spoj	D_S(Å)	$\alpha_{axial}(^\circ)$	Δ(Å)	Δ z(Å)
C1C5	0.1492	164.397	0.097	0.104
C4C5	0.1695	164.064	0.093	0.113
C5	0.1685	163.661	0.092	0.109
C1C4	0.1515	164.775	0.096	0.103
C2C4	0.1461	165.201	0.099	0.122
C4	0.1513	165.586	0.100	0.127
C3	0.1535	164.866	0.103	0.128



Slika 5.11: Grafički prikaz korelacije između strukturnog parametra D_S, definiranog u tekstu, i osnog parametra doprinosa ZFS D

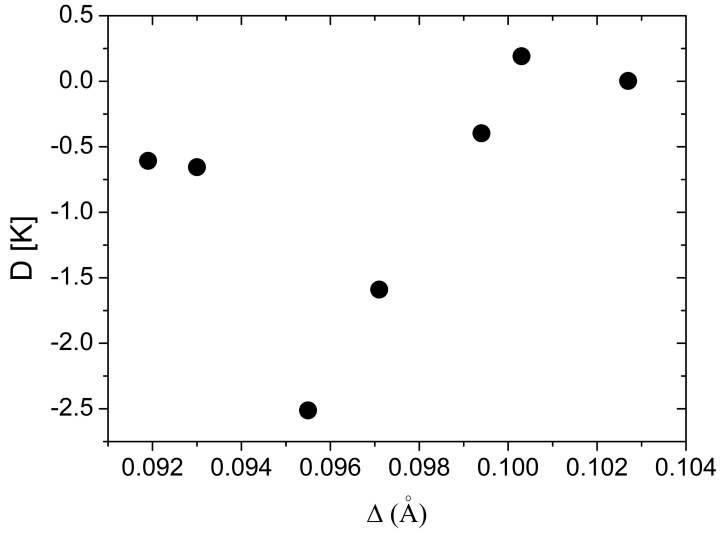
Kako je bilo navedeno u prvom poglavlju, u potpoglavlju o magnetno-strukturnim korelacijama, magnetski parametri najčešće su povezani s kutovima koji karakteriziraju strukturne deformacije. Stoga je u sljedećem koraku razmatrana veza između osnog kuta α_{axial} i parametra D doprinosa ZFS-a. Ova veza je prikazana na slici 5.12. Sa slike je vidljivo da osni kut deformacije okruženja nikla također nije dominantna kristalna karakteristika koja određuje vrijednost parametra D doprinosa ZFS-a.



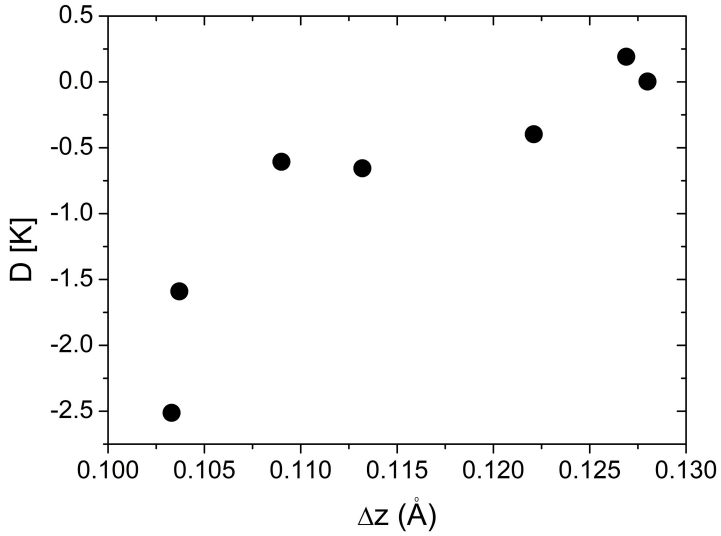
Slika 5.12: Grafički prikaz korelacije između aksijalnog kuta α_{axial} i osnog parametra doprinosa ZFS D

Kako je navedeno, oktaedarsko okruženje NiX_6 je necentrosimetrično i karakteriziraju ga tri kraće veze koje tvore veze u kubanu i tri duže veze koje tvore veze izvan kubana. Na slici 5.13 razmatrana je korelacija između prosječne razlike između duže i kraće veze u kubanu i izvan kubana te vrijednosti parametra D doprinosa ZFS-a. Također, sa slike je vidljivo da vrijednosti D nisu korelirane s ovom strukturom karakteristikom oktaedarske deformacije.

Naposljetku, na slici 5.14 je prikazana razmatrana veza između vrijednosti parametra D i razlike duljina veza Δz u osnom smjeru. Na temelju slike možemo tvrditi da veća razlika u duljinama osnih veza oktaedra može rezultirati većim vrijednostima osnog parametra D doprinosa ZFS-a. Prema tome, uzimajući u obzir ove gore prikazane poveznice oktaedarskog okruženja i vrijednosti parametra D doprinosa ZFS-a doima se da se ne može tvrditi da je vrijednost D upravljana točno jednim strukturnim parametrom oktaedra oko nikla.



Slika 5.13: Grafički prikaz korelacije između prosječne razlike između duže i kraće veze u kubanu i izvan kubana te vrijednosti parametra D doprinosa ZFS-a



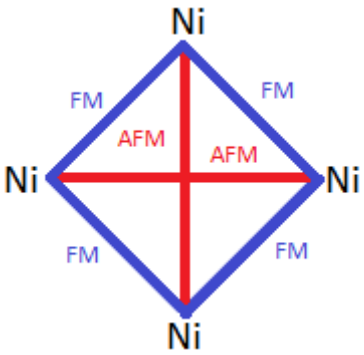
Slika 5.14: Grafički prikaz korelacije između razlike duljina veza Δz u osnom smjeru i osnog parametra doprinosa ZFS-a D

U nastavku je razmatrana poveznica visokih vrijednosti parametra D doprinosa i međudjelovanja molekula. Iz dobivenih rezultata numeričke prilagodbe na mjerene podatke se iščitava da molekule međudjeluju slabim antifero-magnetskim međudjelovanjem ($zJ' < 0$). Prema tome, aproksimacija međudjelovanja molekula, jednadžba 2.33, preko srednjeg polja, kao male smetnje uz dovoljno malo primijenjeno magnetsko polje i time malu energiju Zeemanovog člana, je opravdana. U [78] Cotes i suradnici su utvrdili da dugodosežno uređenje, koje su oni opazili u svojim mjerenjima AC susceptibilnosti, može inducirati značajnu deformaciju koordinacijske

sfere nikla. Kako je navedeno ranije, visoke vrijednosti maksimuma $\chi T(T)$ krivulje su opažene među kompleksnim spojevima u kojima su kao ligandi alkoholni lanci velikog broja C-atoma i malog broja C-atoma zajedno. Iz ovoga se može naslutiti da dugi lanci liganada (alkoholi velikog broja C-atoma) promiču potencijalno međudjelovanje sa susjednim kubanom, kako su najkraće udaljenost između lanaca manje nego za kraće ligande. S druge strane, neuravnoteženost duljine liganada na pojedinim centrima Ni u kubanu deformira sami kuban i deformira oktaedarsko okruženje pojedinog Ni. Stoga ovi kombinirani učinci strukturnih deformacija i međudjelovanja molekula na magnetsko okruženje Ni(II) dovode do visokih maksimuma opaženih u krivuljama $\chi T(T)$. Za daljnje razjašnjenje međudjelovanja kubana računate su energijske razine na najnižoj mjerenoj temperaturi koristeći dobivene numeričke parametre. Iz njih se onda može odrediti ukupni spin u osnovom stanju, odnosno spin jedinke kubana koji međudjeluje sa susjednim kubanima.

Osnovno stanje

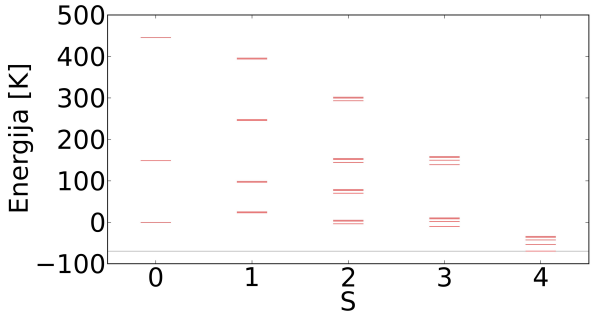
Dobiveno je da četiri iona Ni(II) međudjeluju putem četiri feromagnetska i dva antiferomagnetska međudjelovanja. Shema međudjelovanja prikazana je na slici 5.15.



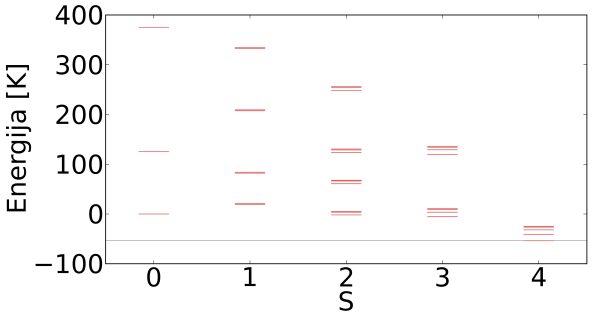
Slika 5.15: Shema magnetskih međudjelovanja

Opažena kombinacija međudjelovanja u osnovnom stanju ukazuje na spin-frustrirani sustav. Kako bi se nedvosmisleno odredio spin osnovnog stanja, računate su energijske razine koristeći dobivene parametre iz numeričke prilagodbe. Energijske razine računate su iz hamiltonijana 5.4 u najnižoj mjerenoj temperaturi. Ovdje treba napomenuti da energijske razine hamiltonijana 5.4 nisu temperaturno neovisne kao što bi bile da nije uzeto u obzir međudjelovanje molekula. Dijagrami energijskih razini su prikazane na slikama 5.16 - 5.28. Na slikama je crnom linijom povučena najniža energijska razina. Energijski dijagrami pokazuju da je spin osnovnog stanja pri najnižoj mjerenoj temperaturi $S = 4$ za sve kompleksne spojeve izuzev **C1C3** i **C3C4**, za

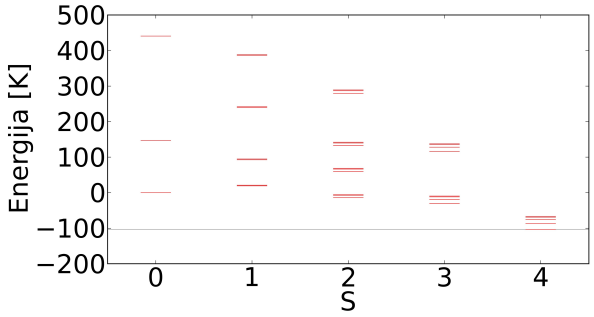
koje je spin osnovnog stanja $S = 0$. Načinjeni su i dijagrami energijskih razina računatih iz hamiltonijana (temperaturno neovisnih) $H = H_S + H_{ZFS}$. U ovom slučaju analitički izraz za energije jest: $E(S, M_S) = -\frac{J_1 - J_2}{2}(S_{12}(S_{12}+1) + S_{34}(S_{34}+1)) - \frac{J_2}{2}S(S+1) + D(S_Z^2 - \frac{S(S+1)}{3})$. Ovi dijagrami se neznatno razlikuju od prikazanih energijskih dijagrama te stoga nisu posebno prikazani. Iz ovih dijagrama je vidljivo da se spin osnovnog stanja nije promijenio, što znači da međudjelovanje molekula ne dovodi do promjene spina osnovnog stanja. Međudjelovanje kubana je ostvareno, dakle, kao međudjelovanje četiri feromagnetski vezana spina $S = 1$ u jednu jedinku ukupnog spina $S = 4$.



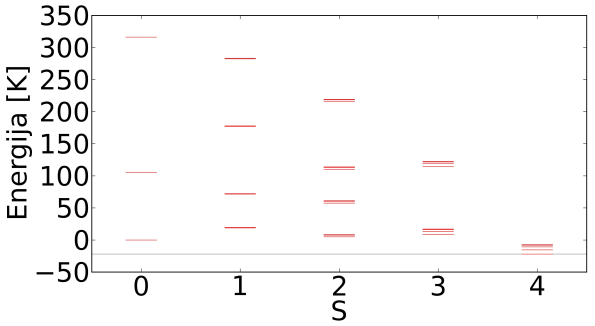
Slika 5.16: Energijske razine kompleksnog spoja **C1C5**



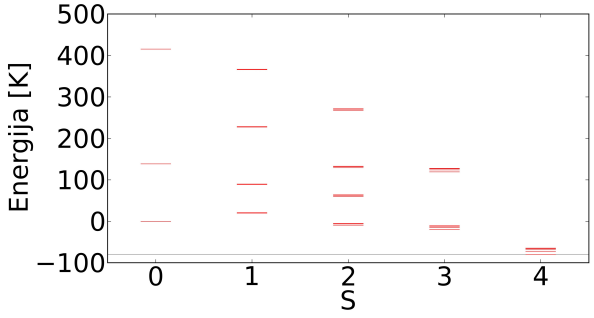
Slika 5.17: Energijske razine kompleksnog spoja **C2C5**



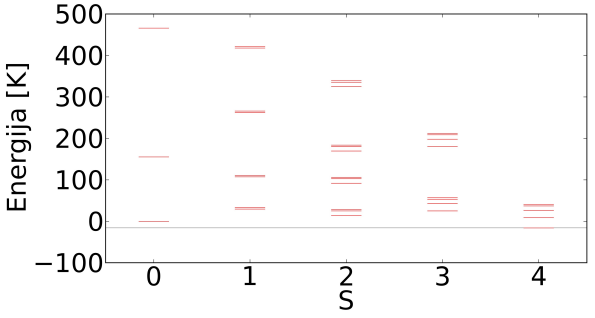
Slika 5.18: Energijske razine kompleksnog spoja **C3C5**



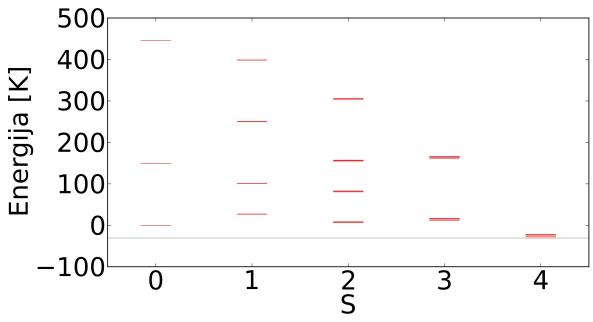
Slika 5.19: Energijske razine kompleksnog spoja **C4C5**



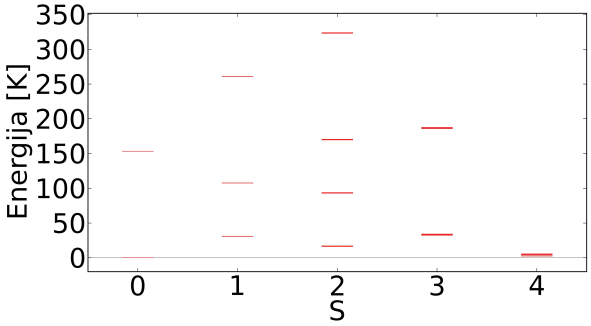
Slika 5.20: Energijske razine kompleksnog spoja **C5**



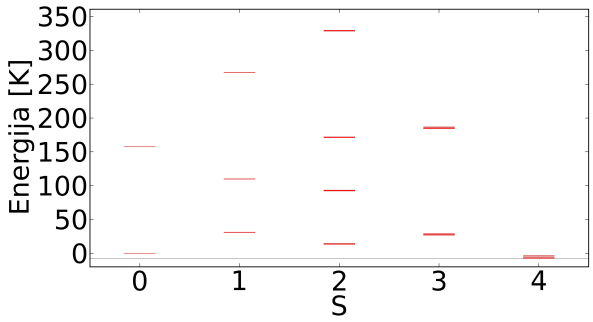
Slika 5.21: Energijske razine kompleksnog spoja **C1C4**



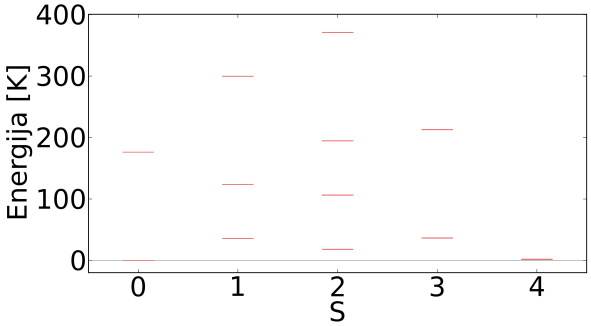
Slika 5.22: Energijske razine kompleksnog spoja **C2C4**



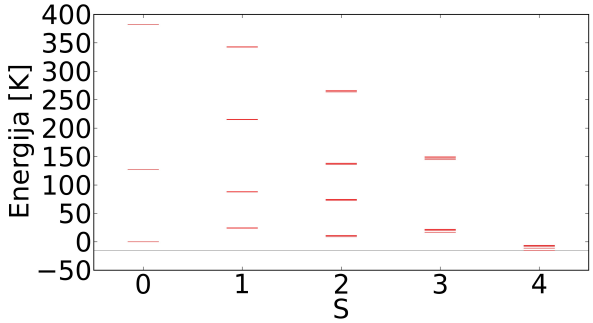
Slika 5.23: Energijske razine kompleksnog spoja **C3C4**



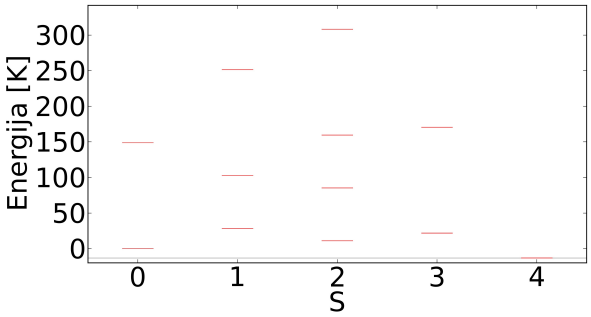
Slika 5.24: Energijske razine kompleksnog spoja **C4**



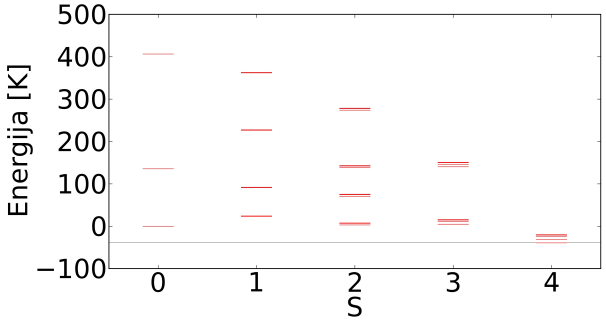
Slika 5.25: Energijske razine kompleksnog spoja **C1C3**



Slika 5.26: Energijske razine kompleksnog spoja **C2C3**



Slika 5.27: Energijske razine kompleksnog spoja **C3**



Slika 5.28: Energijske razine kompleksnog spoja **C2**

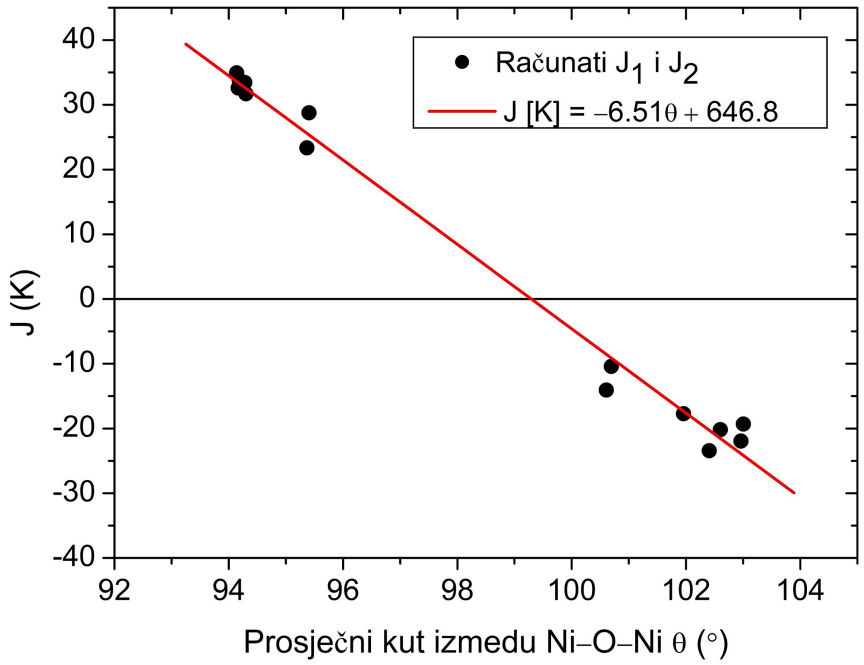
Magnetno-strukturne korelacije

Magnetsko međudjelovanje izmjene u kubanskim kompleksnim spojevima je međudjelovanje superizmjene preko kisikova mosta. Stoga je očekivano da će strukturni oblik četverokuta Ni..O..Ni..O u prostoru značajno utjecati na karakter i vrijednosti parametara magnetskog međudjelovanja superizmjene preko različitog preklapanja elektronskih orbitala. Motivirano ovim razmatranjem i prijašnjim istraživanjima magnetno-strukturnih korelacija u kubanskim kompleksnim spojevima proučavano je kako je prije diskutirana deformacija magnetskog okruženja Ni(II) utjecala na magnetno-strukturne korelacije između vrijednosti parametra međudjelovanja izmjene J i kuteva preko kojih se međudjelovanje prenosi. U dosadašnjim istraživanjima kubanskih kompleksnih spojeva Ni(II) utvrđeno je da je dominantna strukturna karakteristika, koja utječe na vrijednosti parametra međudjelovanja izmjene, prosječna vrijednost kuta θ između veza Ni–O–Ni [5], [11], [16], [23], [26], [27], [28], [29]. Prosječne vrijednosti kutova preko kojih se prenosi pojedino međudjelovanje, feromagnetsko ili antiferomagnetsko, za kompleksne spojeve za koje je potpuno utočnjena kristalna struktura dane su u tablici 5.5.

Tablica 5.5: Prosječna vrijednost kuta između veza Ni–O–Ni. U retku Ferromagnetsko dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi feromagnetsko međudjelovanje. U retku Antiferomagnetsko dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje.

Kompleksni spoj	Feromagnetsko (°)	Antiferomagnetsko (°)
C1C5	94.14	101.96
C4C5	95.39	100.61
C5	95.41	100.70
C1C4	94.30	102.41
C2C4	94.28	103.01
C4	94.18	102.96
C3	94.17	102.60

Dobivene vrijednosti magnetskih parametra J_1 i J_2 u odnosu na prosječni kut θ između veza Ni–O–Ni su prikazane na slici 5.29. Podaci slijede linearnu ovisnost $J = -6.51\theta + 646.8$[K], što znači da deformacija magnetskog okruženja Ni(II) nije utjecala na otprije primijećenu magnetno-strukturnu korelaciju. Dobivena linearna ovisnost je slična linearnim ovisnostima poznatim iz literature, $J = -6.75\theta + 668.1$ [K] [23] i $J = -7.65\theta + 814.9$ [K] [18]. Prema dobivenoj ovisnosti vrijednost prosječnog kuta, pri kojoj bi došlo do prijelaza iz feromagnetskog međudjelovanja izmjene u antiferomagnetsko, jest oko 99.3°.



Slika 5.29: Magnetno-strukturna korelacija između parametara magnetskih međudjelovanja J_1 i J_2 i prosječnog kuta Ni–O–Ni θ. Crvenom linijom označen je pravac linearne prilagodbe
J [K]= $-6.51\theta + 646.8$

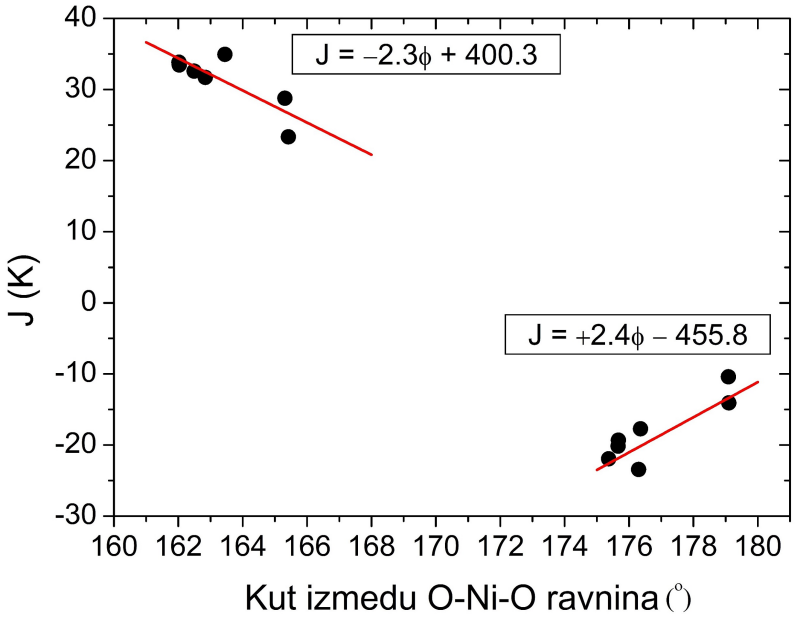
U nastavku je proučavano kako su druge strukturne karakteristike Ni..O..Ni..O korelirane s vrijednostima J_1 i J_2. Točnije, analizirane su korelacije između dobivenih parametara magnetskog međudjelovanja izmjene i dvije strukturne karakteristike: prosječni kut između O-Ni-O ravnina definirane kisicima i niklovima u kubanskoj kocki (ϕ) i prosječni kut između jedne O-Ni-O ravnine i Ni..Ni vektora (ψ). Ove prosječne vrijednosti kutova, preko kojih se prenosi pojedino međudjelovanje, feromagnetsko ili antiferomagnetsko, za kompleksne spojeve za koje je potpuno utočnjena kristalna struktura, dani su u tablicama 5.6 i 5.7. Korelaciju između magnetskog parametra J i vrijednosti kuta između O-Ni-O ravnina predložili su Christou i suradnici [18], no svi aspekti ove korelacije nisu u potpunosti razmotreni. Ako se ovisnosti za pojedina međudjelovanja J_1 (AFM) i J_2 (FM) u ovisnosti o tupom kutu između O-Ni-O ravnina prikažu na istom grafu, slika 5.30, dobivaju se različite linearne ovisnosti, ali s nagibima pravaca sličnih apsolutnih vrijednosti, no različitih predznaka.

Tablica 5.6: Prosječna vrijednost kuta između ravnina O-Ni-O. U retku Feromagnetsko dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi feromagnetsko međudjelovanje. U retku Antiferomagnetsko dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje.

Kompleksni spoj	Feromagnetsko (°)	Antiferomagnetsko (°)
C1C5	163.45	176.36
C4C5	165.42	179.10
C5	165.31	179.09
C1C4	162.84	176.30
C2C4	162.03	175.67
C4	162.02	175.37
C3	162.49	175.66

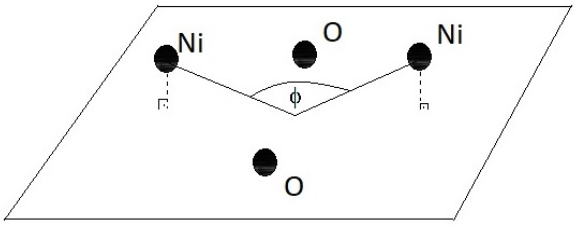
Tablica 5.7: Prosječna vrijednost kuta između veza Ni–O–Ni. U retku ''Feromagnetska'' dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi feromagnetsko međudjelovanje. U retku ''Antiferomagnetska'' dana je prosječna vrijednost kuta preko kojeg se prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje.

Kompleksni spoj	Feromagnetsko (°)	Antiferomagnetsko (°)
C1C5	8.27	1.82
C4C5	7.28	0.45
C5	7.34	0.45
C1C4	8.57	1.85
C2C4	8.98	2.16
C4	8.99	2.31
C3	8.75	2.16

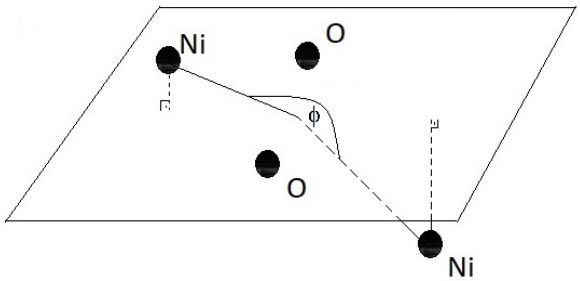


Slika 5.30: Magnetno-strukturna korelacija između parametara magnetskih međudjelovanja J_1 i J_2 te prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina ϕ. Crvenim linijama označenu su pravci linearne prilagodbe

Ako se promotre položaji niklovih iona u odnosu na presječište dviju ravnina O-Ni-O, vidi se da se za četiri stranice kubana, tj. za četiri četverokuta Ni..O..Ni..O, ioni nikla nalaze s iste strane presječišta ravnina, dok se za dvije nalaze sa suprotnih stranica presječišta (slike 5.31 i 5.32). Kako je J određen preklopom valnih funkcija, predznaci doprinosa J, koji dolaze kad se ioni nikla nalaze s ove dvije različite strane presječišta, su upravo suprotni. Prema tome, postojanjem dviju različitih linearnih ovisnosti, s obzirom s koje se strane presječišta ravnina pojedini niklovi nalaze, možemo zaključiti da je za korelaciju između vrijednosti magnetskog parametra izmjene i kuta između O-Ni-O ravnina važno uzeti u obzir s koje strane presječišta se nalaze pojedini ioni nikla. Ovo nije bilo razmatrano u dosadašnjim istraživanjima ove magnetno-strukturne korelacije.



Slika 5.31: Shematski prikaz obaju nikala s iste strane presječišta O-Ni-O ravnina.

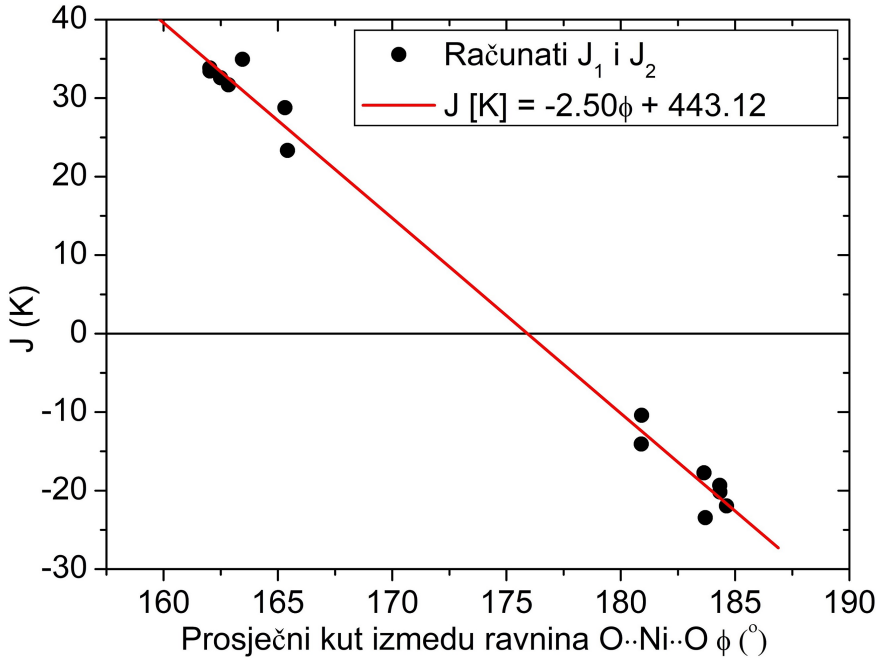


Slika 5.32: Shematski prikaz pojedinih nikala s različitih strane presječišta O-Ni-O ravnina.

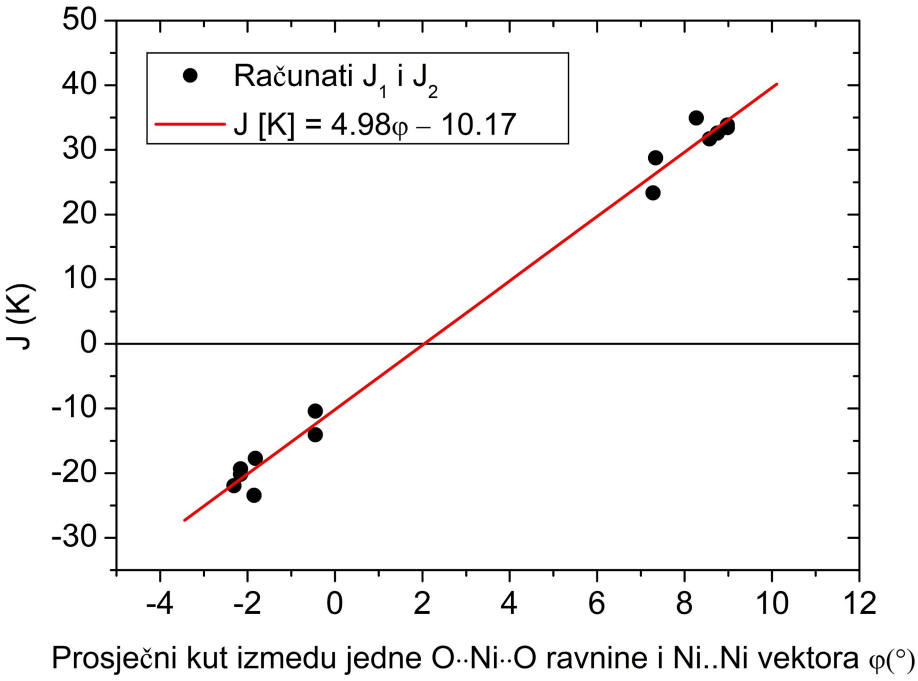
Problemu pozicija nikala s obzirom na presječište možemo pristupiti na sljedeći način. Kut, kad se pojedini niklovi nalaze sa suprotnih strana presječišta O-Ni-O ravnina, možemo računati kao 180° (Ni..O..Ni..O u ravnini) uvećan za šiljasti kut između O-Ni-O ravnina. Ako sada prikažemo J_1 i J_2 na istom grafu u ovisnosti o prosječnom kutu između O-Ni-O ravnina dobivamo jedinstvenu linearnu ovisnost. Ova ovisnost prikazana je na slici 5.33. Prema ovoj magnetno-strukturnoj korelaciji za vrijednosti kuta između O-Ni-O ravnina računate na gore naveden način za kutove manje od 177.2° očekuje se feromagnetsko međudjelovanje magnetskih centara nikla, dok se za veće kutove očekuje antiferomagnetsko međudjelovanje.

Potaknuti ovom magnetno-strukturnom korelacijom možemo razmatrati i korelaciju između vrijednosti parametara magnetske izmjene i prosječnog kuta između jedne O-Ni-O ravnine i vektora Ni..Ni. I za ovaj odnos se dobiva linearna ovisnost koja je prikazana na slici 5.34. Kako je bio slučaj i za drugu magnetno-strukturnu korelaciju, položaj iona nikla s obzirom na presječište ravnina je bitan. Iz linearne korelacije dobiva se da se za kutove veće od 2.0° očekuje feromag-

netsko međudjelovanje magnetskih centara nikla, a antiferomagnetsko za manje kutove.

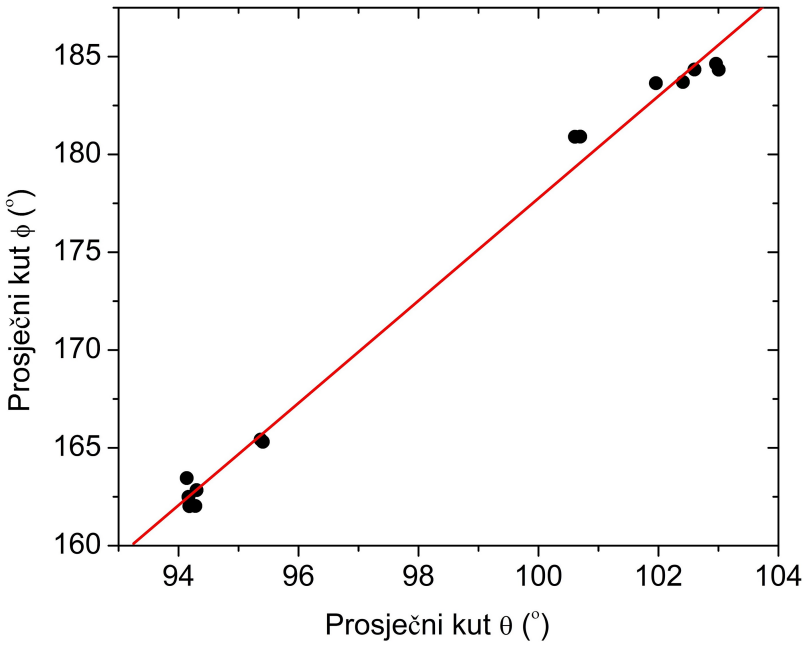


Slika 5.33: Magnetno-strukturna korelacija između parametara magnetskih međudjelovanja J_1 i J_2 te prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina ϕ. Crvenom linijom označen je pravac linearne prilagodbe J [K]= $-2.50\phi + 443.12$



Slika 5.34: Magnetno-strukturna korelacija između parametara magnetskih međudjelovanja J_1 i J_2 te prosječnog kuta između O-Ni-O ravnine i Ni..Ni vektora ψ. Crvenom linijom označen je pravac linearne prilagodbe J [K]= $-5.05\psi + 10.43$

Udaljenosti između nikala i kisika, te udaljenosti nikala međusobno su slične u istraživanim kompleksnim spojevima. Stoga, ako zamislimo da su udaljenosti između Ni i O u četverokutu Ni..O..Ni..O fiksne, deformacija kuta između veza Ni–O–Ni slijedi i deformacijom drugih dviju strukturnih karakteristika. Ako se pogleda geometrijska veza druge i treće strukturne karakteristike, prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina i prosječnog kuta između O-Ni-O ravnine i vektora Ni-Ni, ona otprilike iznosi $\phi = 180^0 - 2\psi$. Na slici 5.35 prikazana je veza između prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina i prosječnog kuta između veza Ni–O–Ni. Sa slike je vidljivo, kako je gore navedeno, deformaciju kuta između veza Ni–O–Ni linearno slijedi i deformacija kuta između O-Ni-O ravnina. Stoga možemo zaključiti da su prethodno razmatrane magnetno-strukturne korelacije različite reprezentacije utjecaja strukturnih karakteristika na preklapanje magnetskih orbitala, a time na karakter i jakost magnetskog međudjelovanja.



Slika 5.35: Veza između prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina i prosječnog kuta između veza Ni-O-Ni

Razmatranjem magnetno-strukturnih korelacija u tetranuklearnim Ni(II) kompleksnim spojevima kubanske strukture može se zaključiti da male promjene u kristalnoj strukturi dovode do numerički značajnih promjena u magnetskim parametrima. Jedan od načina postizanja različite/željene deformacije kristalne strukture jesti vezanje različitih liganada na metalne centre. Korelacija između parametra magnetskog međudjelovanja i određenih karakteristika kristalne

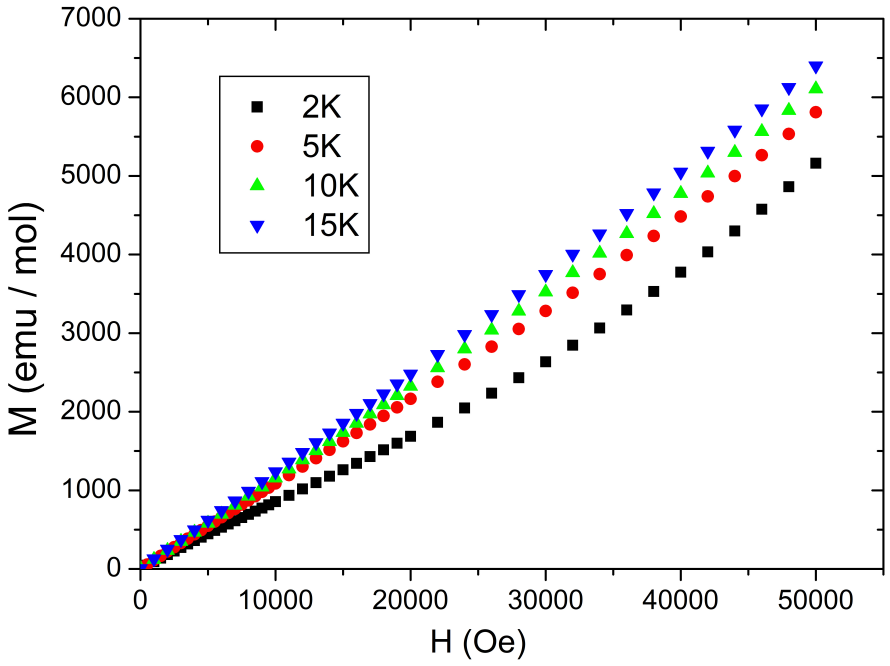
strukture može se dobro opisati linearnom ovisnošću. Iz tako dobivene/ih ovisnosti mogu se odrediti vrijednosti karakteristika kristalne strukture pri kojima dolazi do prijelaza iz jednog karaktera međudjelovanja u drugi. Mijenjanjem karaktera magnetskog međudjelovanja mogu se postići značajne promjene magnetskog ponašanja kompleksnog spoja kao što je promjena osnovnog stanja iz magnetskog u nemagnetsko ($S = 0$).

5.2 Kompleksni spojevi dikubanske strukture

Rezultati

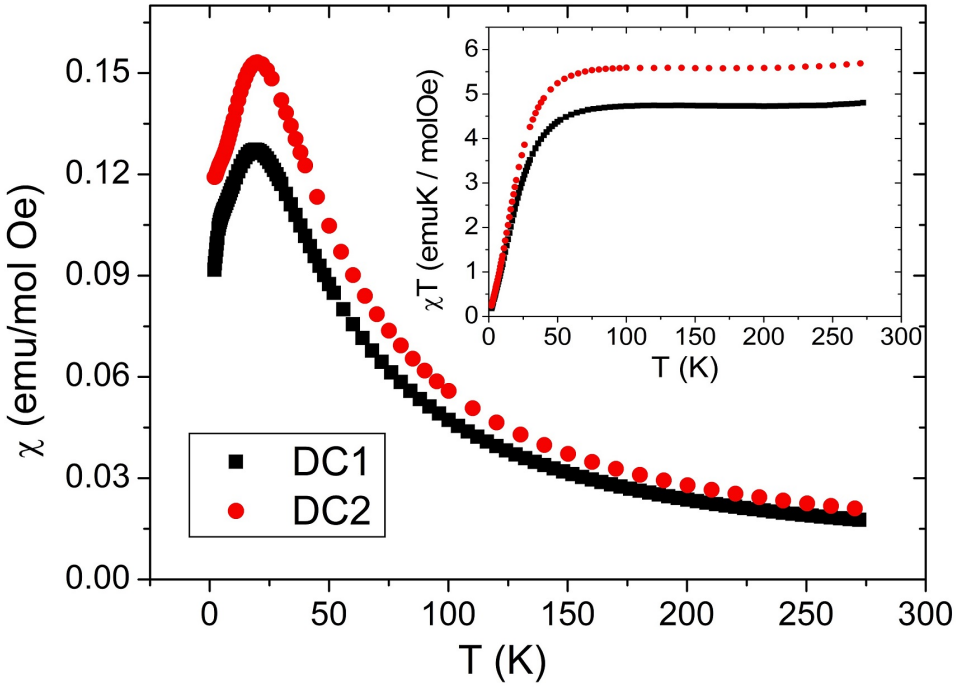
Istraživano je magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva **DC1** i **DC2** u polikristalnom obliku mjerenjem $M(T)$ ovisnosti u temperaturnom intervalu 2-270 K te mjerenjem $M(H)$ ovisnosti na nekoliko temperatura. Od izmjerenog magnetskog momenta oduzeti su temperaturno neovisni magnetski doprinosi kao i kod spojeva kubanske strukture.

Na slici 5.36 su prikazana mjerenja ovisnosti $M(H)$ jednog od kompleksnih spojeva, **DC1**, na nekoliko različitih temperatura. Magnetizacija po molu se ne zasićuju u najvećem primijenjenom magnetskom polju od 50000 Oe. U niskim primijenjenim magnetskim poljima $M(H)$ krivulje su linearne, što opravdava računanje magnetske susceptibilnosi kao $\chi = M/H$.



Slika 5.36: Mjerenje $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **DC1** na više različitih temperatura

Na slici 5.37 je prikazana magnetska susceptibilnost u ovisnosti o temperaturi kompleksnih spojeva **DC1** i **DC2** u polju od 1000 Oe. Snižavanjem temperature kod oba kompleksna spoja $\chi(T)$ raste do maksimalne vrijednosti na oko 19 K (**DC1**), odnosno 20 K(**DC2**). Na niskim temperaturama $\chi(T)$ opada snižavanjem temperature. Na najvišoj mjerenoj temperaturi od 270 K, vrijednost umnoška $\chi T(T)$ iznosi 4.74 emuK/molOe za kompleksni spoj **DC1**, odnosno 5.60 emuK/molOe za kompleksni spoj **DC2**. Ove vrijednosti odgovaraju očekivanim vrijednostima umnoška $\chi T(T)$ koji dolazi od četiri spina $S = 1$ uz g-faktore 2.18 za **DC1** odnosno 2.37 za **DC2**. Dakle, ovim je riješena dvojba o utjecaju ligandnog polja na vrijednosti spinova vanjskih iona nikla. Potvrđeno je da se spin vanjskih iona nikala nije promjenio i iznosi $S = 1$.



Slika 5.37: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi kompleksnih spojeva **DC1** i **DC2**

Podaci magnetske susceptibilnost su potom prilagođavani na teorijski hamiltonijan. Prilikom reprodukcije magnetskog ponašanja modeliranjem na teorijski hamiltonijan potrebno je razmotriti nekoliko posebnosti ovih kompleksnih spojeva. Za različitu koordinaciju iona nikla očekuju se različite vrijednosti parametra D doprinosa ZFS-a. Također, mogu se očekivati i različiti g-faktori pojedinih iona nikla. Međudjelovanje niklovih iona je ostvareno kao međudjelovanje superizmjene preko kisikovih mostova. Za takvih pet međudjelovanja superizmjene niklovih iona na temelju strukture potrebno je pretpostaviti tri različita parametra magnetskih međudjelova-

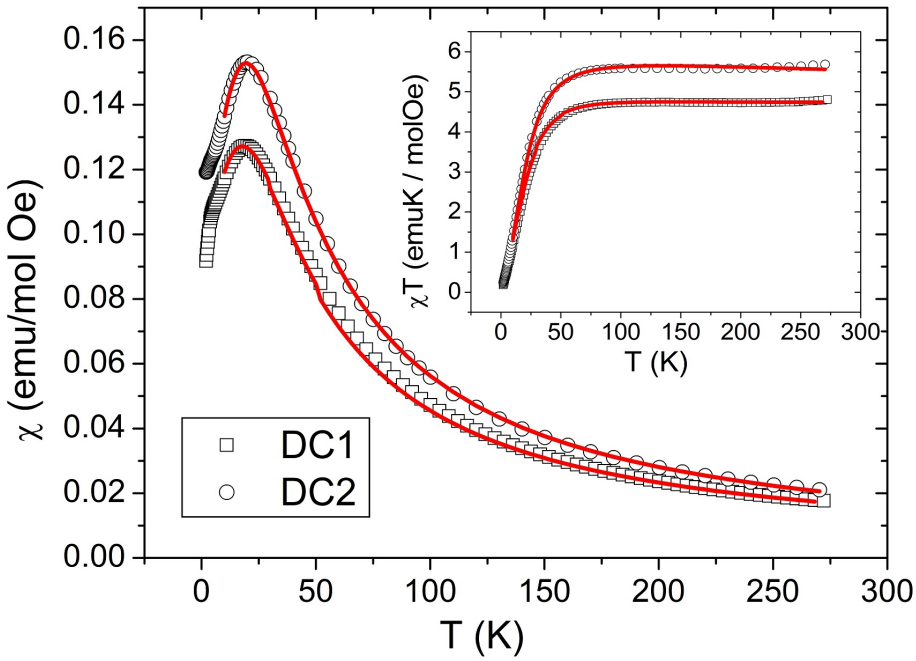
nja. Kako je numerička prilagodba s ovolikim brojem prilagođavanih parametara nepouzdana, težište analize se, sukladno cilju proučavanja magnetno-strukturnih korelacija, koncentriralo na dobivanje pouzdanih parametara samo magnetskih međudjelovanja superizmjene. Podaci su stoga prilagođavani iznad 10 K na hamiltonijan koji ne uključuje doprinose ZFS-a. Na višim temperaturama se očekuje da doprinosi magnetskoj susceptibilnosti dominantno dolaze od međudjelovanja izmjene, u odnosu na doprinose ZFS-a. Podaci iznad 10 K su reproducirani spinskim hamiltonijanom:

$$H = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_{1'} \cdot S_{2'}) - J_2(S_{1'} \cdot S_2 + S_1 \cdot S_{2'}) - J_3 S_1 \cdot S_{1'} + \mu_B g \sum_i S_i H \qquad (5.5)$$

Mjereni podaci su prilagođavani istovremeno na $\chi(T)$ i $\chi(T)T$ ovisnosti dijagonalizacijom hamiltonijana 5.5. Dobiveni najbolji parametri prilagodbe su dani u tablici 5.8, dok su prilagodbe prikazane na slici 5.38.

Tablica 5.8: Dobiveni magnetski parametri iz prilagodbi

Kompleksni spoj	g	J_1(K)	J_2(K)	J_3(K)	R^2
DC1	2.12	29.4	-16.8	4.2	0.999978
DC2	2.38	22.4	-16.8	4.2	0.99985

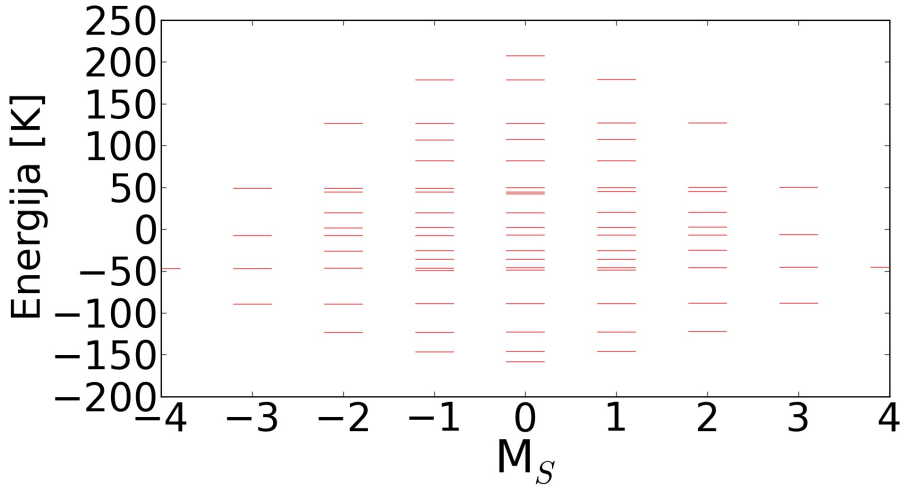


Slika 5.38: Prilagodba podataka

Diskusija

Nemagnetsko osnovno stanje

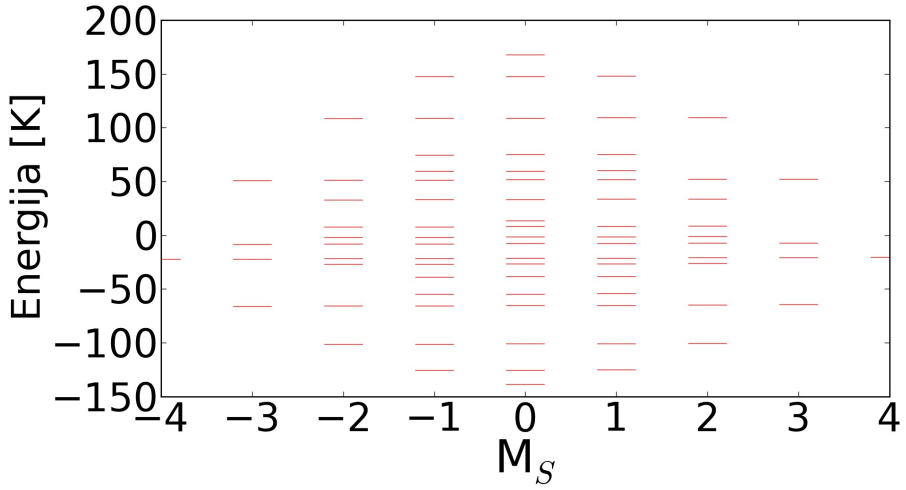
Dobiveni rezultati numeričke prilagodbe na teorijski hamiltonijan ukazuju na antiferomagnetsko međudjelovanje jednog od para vanjskih i unutarnjih niklovih iona i feromagnetsko međudjelovanje drugog para. Unutarnji ioni nikla međudjeluju feromagnetski. Oblik krivulje $\chi T(T)$ sugerira da je antiferomagnetsko međudjelovanje dominantno u kubanu i vodi na nemagnetsko osnovno stanje. Opadanje $\chi T(T)$ smanjenjem temperature sugerira da sniženjem temperatura ispod 50 K, stanja $S = 4$, $S = 3$, $S = 2$, $S = 1$ se postupno prazne, što rezultira time da $\chi T(T)$ teži k nuli. Da bi pojasnili nemagnetsko osnovno stanje, crtane su energijske razine u odnosu na M_S (projekcija ukupnog spina na z-os) koristeći vrijednosti dobivene u prilagodbi. Ove energijske razine prikazane su na slikama 5.39 i 5.40. Kao što je vidljivo sa slika, najniža energija u oba kompleksna spoja jest za $M_S = 0$, time je potvrđeno nemagnetsko osnovno stanje. U dosad istraživanim dikubanskim Ni(II) kompleksnim spojevima ovo su rijetki primjeri s nemagnetskim osnovnim stanjem.



Slika 5.39: Energijske razine kompleksnog spoja **DC1**

Magnetno-strukturne korelacije

Kako je utvrđeno u prethodnom potpoglavlju o kubanskim kompleksnim spojevima strukturne deformacije Ni..O..Ni..O četverokuta, kut između veza Ni-O-Ni, kut između ravnina O-Ni-O, kut između jedne ravnine O-Ni-O i vektora Ni-Ni korelirani su s vrijednostima parametara magnetskih međudjelovanja. Dikubanski kompleksni spojevi imaju isti strukturni motiv četverokuta



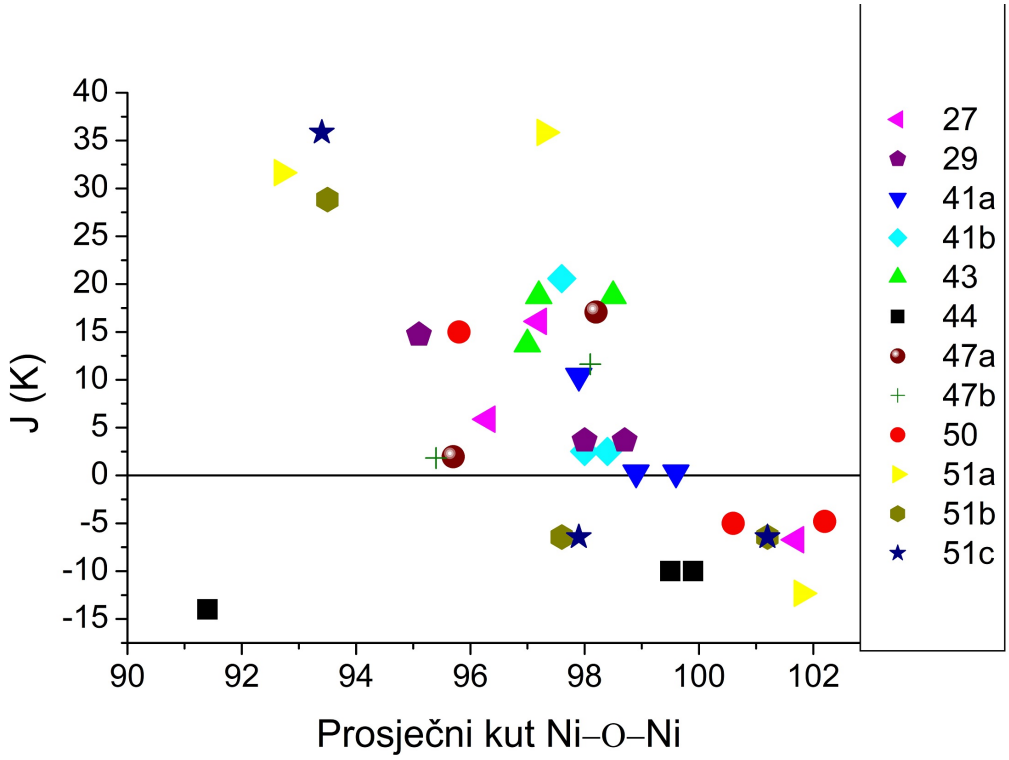
Slika 5.40: Energijske razine kompleksnog spoja **DC2**

Ni..O..Ni..O, kao i spojevi kubanske strukture. Stoga bi se moglo očekivati da će se i kod dikubanskih kompleksnih spojeva opažati iste magnetno-strukturne linearne ovisnosti. No jednako tako posebnosti ovih dikubanskih kompleksnih spojeva, kao što su različita koordinacijska sfera Ni(II), a time i magnetsko okruženje Ni(II) te značajnije strukturne deformacije koje se opažaju kod ovih kompleksnih spojeva, mogu rezultirati ne postojanjem ove magnetno-strukturne korelacije. U nastavku je razmatrano postojanje magnetno-strukturne korelacije između vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja J i kuta između veza Ni-O-Ni koristeći podatke dvaju istraživanih kompleksnih spojeva i podatke iz literature drugih istraživanih spojeva Ni(II) dikubanske strukture.

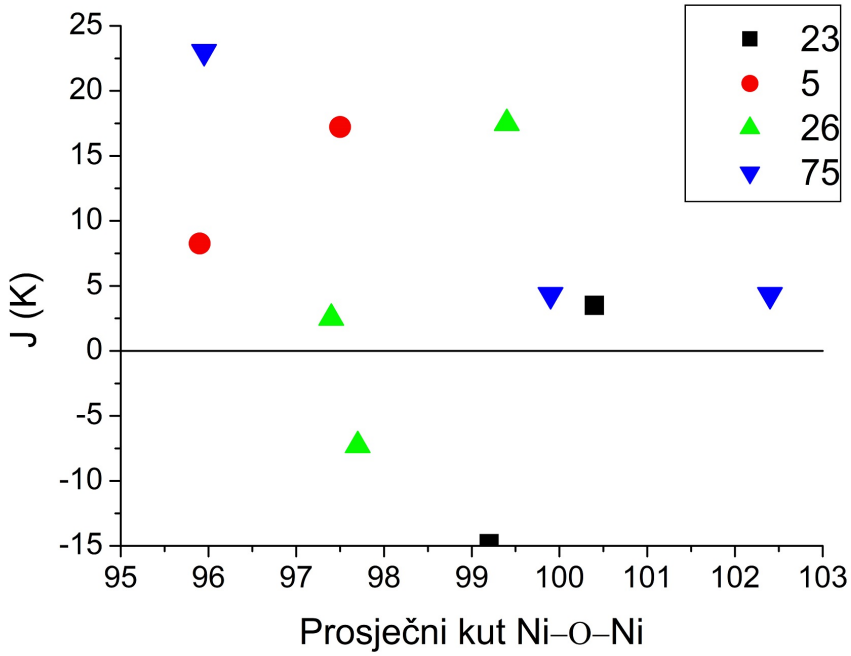
U tablici 5.9 su dane vrijednosti parametara magnetskih međudjelovanja J i prosječnog kuta između veza Ni-O-Ni preko kojega se to međudjelovanje prenosi za istraživane kompleksne spojeve i podatke iz literature. U tablici su kompleksni spojevi, u kojima su dva iona nikla pentakoordinirani, označeni s ''Penta'' iza kemijske formule kompleksnog spoja. Ovi su podaci grafički prikazani na slikama 5.41 i 5.42. Na slici 5.41 su prikazani podaci kompleksnih spojeva u kojima su svi ioni nikla okaedarski koordinirani, dok su na slici 5.42 prikazani podaci kompleksnih spojeva u kojima su dva iona nikla koordinacije pet. Kako je vidljivo sa slike 5.41, kod dikubanskih kompleksnih spojeva Ni(II) s oktaedarski koordiniranim niklima, vrijednost parametra magnetskog međudjelovanja J je negativno korelirana s vrijednošću prosječnog kuta između veza Ni-O-Ni. S druge strane, sa slike 5.41 ne može se tvrditi da postoji ista magnetno-strukturna korelacija i kod dikubanskih kompleksnih spojeva s ionima nikla koordinacije pet.

Tablica 5.9: Parametri magnetskog međudjelovanja preko kisikova mosta u dikubanskim kompleksnim spojevima Ni(II)

Kompleksni spoj	J_1(K)/°	J_2(K)/°	J_3(K)/°	Referenca
$[Ni_2L_2(H_2O)]_2 \cdot 0.75\ CH_3OH$ – Penta	+29.5/95.8	-16.8/99.5	+4.2/99.9	DC1 /[54]
$[Ni_2L_2(CH_3CN)]_2$ – Penta	+22.4/95.9	-16.8/98.4	+4.2/102.4	DC2/[54]
$[Ni_4(L^1)_2(MeO)_2(MeOH)_2$ – Penta	+8.3/95.9	+9.3/95.9	+17.2/97.5	[40]
$[Ni_4(\mu_3\text{-}OH)_2(H_2O)_6(ntp)_2] \cdot 2H_2O$	0.4/99.6	0.4/98.9	+14.6/97.9	[42]
$[Ni_4(\mu_3\text{-}OH)_2(H_2O)_6(ntp)_2] \cdot 2H_2O$	2.5/98.4	2.5/98.0	20.6/97.6	[42]
$[Ni_4L_2(\mu_3\text{-}OMe)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$	+18.8/98.5	+18.8/97.2	+13.7/97.0	[44]
$[Ni_4(O_2CMe)_6(pdmH)_2(EtOH)_2] \cdot 1.2EtOH$	-19.6/91.4	-14.0/99.5	-14.0/99.9	[45]
$(Pr_3NH)_2[Ni_4(L)_4(CH_3COO)_2]$	14.7/95.1	3.6/98.7	3.6/98.0	[81]
$[Ni_4L_2^1(\mu_{1,1,1}\text{-}CH_3O)_2(CH_3OH)_2]CH_3OH \cdot CHCl_3$	+17.1/98.2	+17.1/98.2	+2.0/95.7	[48]
$[Ni_4(L_2)_2(\mu_{1,1,1}\text{-}CH_3O)_2(CH_3OH)_2](CH_3OH)$	+11.6/98.1	+11.6/98.1	+1.8/95.4	[48]
$[Ni_4(\mu\text{-}L)_2\text{-}(\mu\text{-}OAc)_2(\mu\text{-}OCH_3)_2] \cdot 6H_2O \cdot 2CH_3OH$	+5.9/96.3	-6.7/101.7	+16.1/97.2	[82]
$[Ni_4(L)_4(CH_3OH)_2]$ – Penta	+29.0/96.6	-14.8/99.2	+3.5/100.4	[50]
$Ni_4(O_2CMe)_4(2\text{-}py)_2C(OH)O_4] \cdot 2MeCN$	+21.0/95.8	-6.7/102.2	-7.0/100.6	[51]
$[Ni_4(HL^1)_2(OAc)_6(MeOH)_2]$	+31.6/92.7	-12.3/101.8	+35.8/97.3	[52]
$[Ni_4(HL^1)_2(OAc)_6(BnOH)_2]$	+28.8/93.5	-6.5/101.2	-6.5/97.6	[52]
$[Ni_4(HL^1)_2(OAc)_6(BnOH)_2]$	+35.8/93.4	-6.5/101.2	-6.5/97.9	[52]
$[Ni_4(samph)_4(DMF)_2]$ – Penta	+2.5/97.4	-7.3/97.7	+17.5/99.4	[53]



Slika 5.41: Jakost magnetskog međudjelovanja J u odnosu na prosječni kut između veza Ni-O-Ni preko kojih se međudjelovanje prenosi u dosad istraživanim dikubanskim kompleksnim spojevima Ni(II) u kojima su ioni nikla oktaedarski koordinirani



Slika 5.42: Jakost magnetskog međudjelovanja J u odnosu na prosječni kut između veza Ni-O-Ni preko kojih se međudjelovanje prenosi u dosad istraživanim dikubanski kompleksnim spojevima Ni(II) u kojima su dva iona nikla koordinacije pet

U nastavku su računate vrijednosti parametara magnetskog međudjelovanja istraživanih spojeva J koristeći dobivenu linearnu ovisnost kod tetranuklearnih kubanskih kompleksnih spojeva, $J = -6.51(\sphericalangle$ Ni-O-Ni) +646.8 [K]. Za kompleksni spoj **DC1** dobiva se $J_{1,2}$ =5.8 K i 23.3 K, J_3 = -3.5K, dok se za **DC2** dobiva $J_{1,2}$ =6.2 K i 22.2 K, J_3 =-19.8 K. Ove se vrijednosti značajno razlikuju od vrijednosti dobivenih iz prilagodbe na mjerene podatke. Iako se kao razlog nepostojanja ove magnetno-strukturne korelacije u istraživanim spojevima može pripisati različitom koordinatnom okruženju iona nikla [50], razlog su značajne strukturne deformacije istraživanih kompleksnih spojeva. Ako se promotre vrijednosti kutova između veza Ni-O-Ni preko kojih se magnetsko međudjelovanje prenosi, prema linearnoj magnetno-strukturnoj korelaciji opaženoj kod kompleksnih spojeva kubanske strukture, vodilo bi da se jednim od dva mosta prenosi feromagnetsko međudjelovanje, dok se drugim mostom prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje. Dakle, orijentacije spinova na svakom od iona nikla bile bi u natjecanju te je malo vjerojatno da je energijska razlika različitih orijentacija linearno povezana s obzirom na strukturne karakteristike. Ovo je dakle, u bitnom različita situacija nego li slučaj kada se preko oba mosta prenosi isti karakter međudjelovanja. Stoga se ne može očekivati da je ukupno međudjelovanje jednostavna prosječna suma preko dva različita mosta, preko kojih se međudjelovanje prenosi te se prema tome ne može uzimati i prosječna strukturna karakteristika.

Poglavlje 6

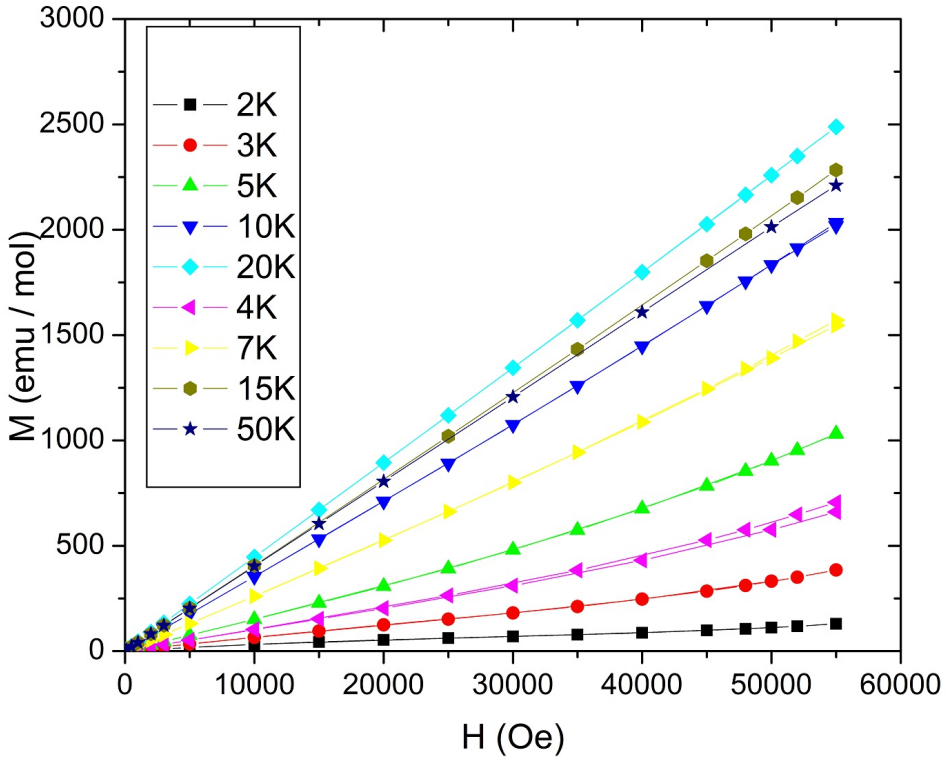
Cr(III) premošćeni –O–Nb$^{(V)}$–O– mostom

6.1 Rezultati

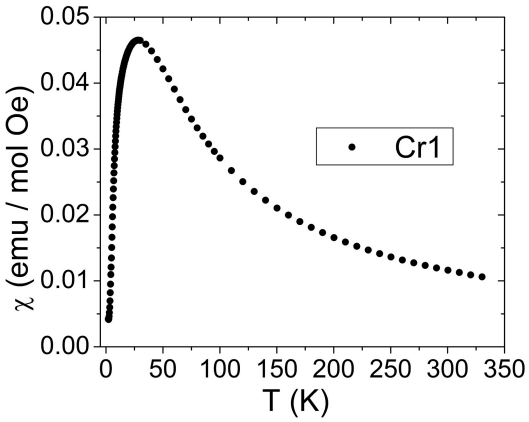
Istraživano je magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva **Cr1**, **Cr2** i **Cr3** u polikristalnom obliku mjerenjem $M(T)$ ovisnosti u temperaturnom intervalu 2-270 K i mjerenjem $M(H)$ ovisnosti na nekoliko temperatura 2 K, 3 K, 4 K, 5 K, 7 K, 10 K, 15 K, 20 K i 50 K. Dobiveni magnetski momenti korigirani su za procijenjeni temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos ampule u kojoj se uzorak nalazi i temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos uzorka koji je procijenjen iz Pascalove formule $\chi_D = 0.5 \cdot M_r \cdot 10^{-6}$ [emu mol^{-1}].

Na slici 6.1 prikazana su mjerenja $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **Cr1** na nekoliko temperatura 2 K, 3 K, 4 K, 5 K, 7 K, 10 K, 15 K, 20 K, 50 K. Magnetizacija po molu pri najnižoj mjerenoj temperaturi od 2 K ne postiže zasićenje ni u najvišim primijenjenim magnetskim poljima od 50000 Oe. Također, nije opažena histereza iz mjerenja na 2 K. $M(H)$ krivulje su linearne u niskim poljima na svim mjerenim temperaturama.

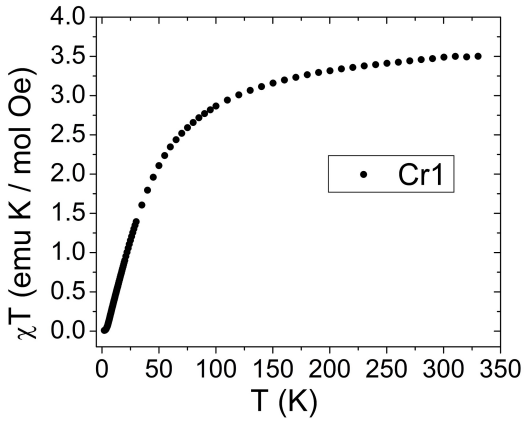
Na slikama 6.2 i 6.3 prikazana je ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi u dva različita prikaza, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$, kompleksnog spoja **Cr1**. Ovisnost magnetizacije o temperaturi mjerena je u različitim primijenjenim magnetskim poljima:100 Oe, 1000 Oe, 10000Oe. Krivulje magnetske susceptibilnosti računate iz mjerenja ovisnosti $M(T)$ kao $\chi = M/H$ u različitim poljima se preklapaju. Susceptibilnost raste sa smanjenjem temperature do širokog vrha na oko 30 K, nakon kojeg opada prema nuli ukazujući time na antiferomagnetski uređeno osnovno stanje. Mjerene su i ZFC i FC krivulje $M(T)$ u 100 Oe. Nije opaženo razdvajanje ZFC i FC krivulja. $\chi T(T)$ na temperaturama iznad 150 K blago raste u približno linearnom obliku. Iznad



Slika 6.1: Mjerenje $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **Cr1** na više različitih temperatura



Slika 6.2: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi kompleksnog spoja **Cr1**

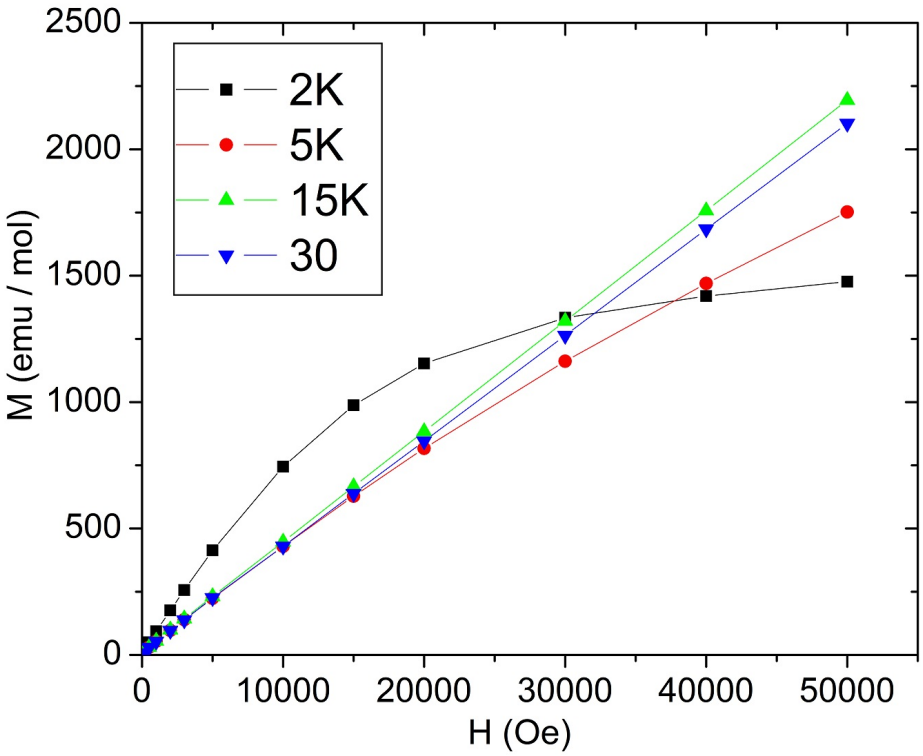


Slika 6.3: Ovisnost umnoška magnetske susceptibilnosti χ i temperature , χT, o temperaturi kompleksnog spoja **Cr1**

150 K termička energija nadvladava energiju ili je usporediva s energijom međudjelovanja izmjene magnetskih centara Cr(III) i pojedini magnetski centri u uzorku ponašaju se kao zasebni paramagnetski centri. Ovaj blagi rast približno linearnog oblika može dolaziti i od nepreciznosti u procjeni dijamagnetskih doprinosa. Vrijednost umnoška $\chi T(T)$ za kompleksni spoj **Cr1** pri najvišim mjerenim temperaturama iznosi oko 3.5 emu K/mol Oe što je nešto manje od očeki-

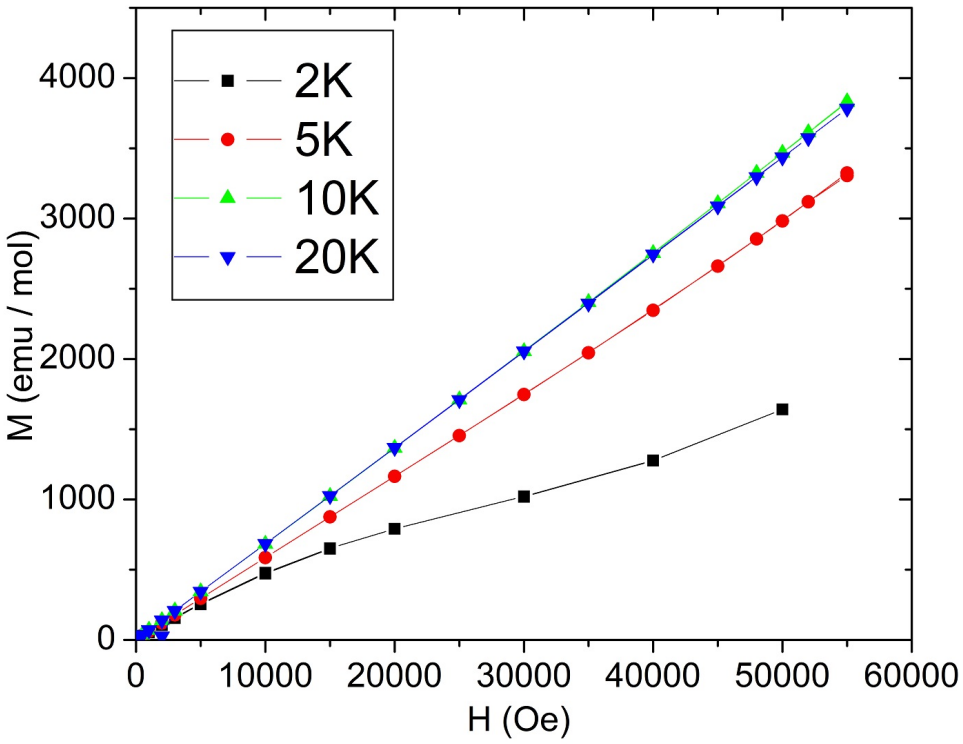
vane vrijednosti koja dolazi od dva nemeđudjelujuća spina 3/2 uz g-faktor $g = 1.98$ i koja iznosi 3.67 emu K/mol Oe.

U svrhu istraživanja faktora koji utječu na prenošenje magnetskog međudjelovanja preko dugačkih dijamagnetskih O–Nb$^{(V)}$–O mostova proučavana su magnetska svojstva još dva kompleksna spoja iste kristalne strukture. Na slikama 6.4 i 6.5 prikazana su mjerenja $M(H)$ ovisnosti kompleksnih spojeva **Cr2** i **Cr3** na nekoliko mjerenih temperatura. $M(H)$ krivulje su linearne u niskim poljima na svim mjerenim temperaturama, što opravdava računanje magnetske susceptibilnosti kao $\chi = M/H$.



Slika 6.4: Mjerenje $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **Cr2** na više različitih temperatura

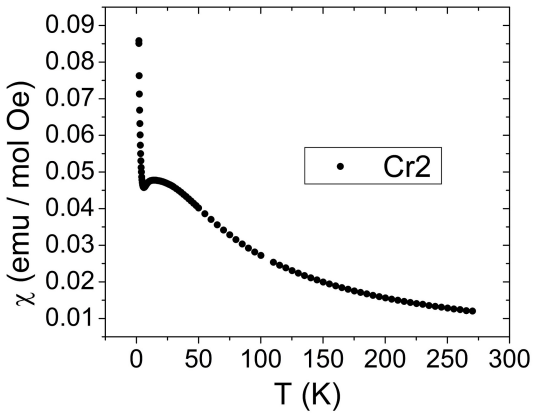
Na slikama 6.6 i 6.7 prikazana je ovisnost magnetske susceptibilnostu o temperaturi u polju od 1000 Oe u $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ prikazima kompleksnog spoja **Cr2**, dok su na slikama 6.8 i 6.9 prikazane iste ovisnosti za kompleksni spoj **Cr3**. Magnetska susceptibilnost oba kompleksna spoja, kao i kod kompleksnog spoja **Cr1**, sa smanjenjem temperature raste do širokog vrha na oko 12 K kod kompleksnog spoja **Cr2**, odnosno 15 K kod kompleksnog spoja **Cr3**. Na niskim temperaturama $\chi(T)$ brzo raste sa snižavanjem temperature ponašanjem koje odgovara ponašanju prisustva određenog postotka paramagnetske nečistoće/doprinosa. Kao što je vidiljivo iz oblika



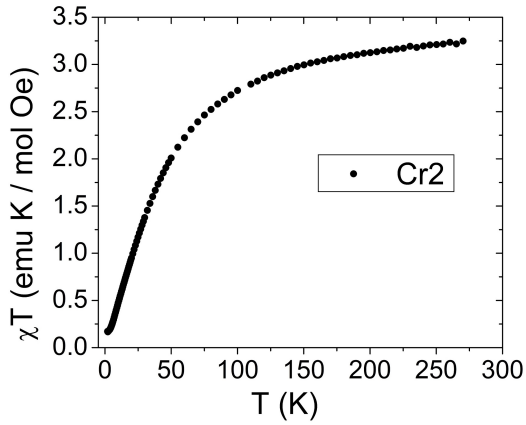
Slika 6.5: Mjerenje $M(H)$ ovisnosti kompleksnog spoja **Cr3** na više različitih temperatura

krivulje $\chi(T)$ iz mjerenja kompleksnog spoja **Cr1** sa slike 6.2 antiferomagnetsko međudjelovanje magnetskih centara Cr(III) dovodi do naglog pada $\chi(T)$ krivulje sa snižavanjem temperature te su stoga potencijalni paramagnetski doprinosi vrlo izraženi u mjerenjima na niskim temperaturama. Također nije opaženo razdvajanje ZFC i FC krivulja mjerenjem $M(H)$ ovisnosti u 100 Oe. Iznad 150 K termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene Cr(III) magnetskih centara i pojedini magnetski centri u uzorku ponašaju se kao zasebni paramagnetski centri. Vrijednosti umnoška $\chi T(T)$ pri najvišim mjerenim temperaturama nešto su niže nego li iznosi očekivana vrijednosti od 3.67 emu K/mol Oe za dva nemeđudjelujuća spina 3/2 uz g-faktor, $g = 1.98$.

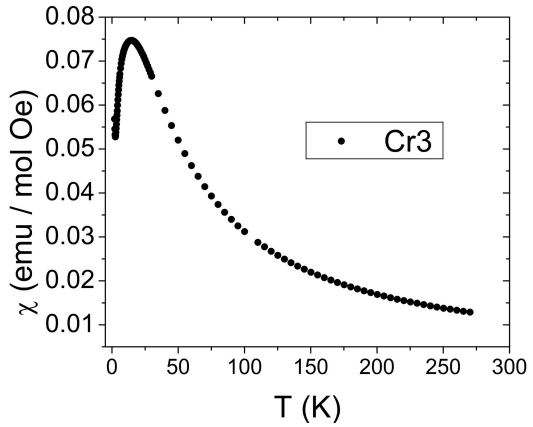
Na slici 6.10 prikazane su ovisnost $\chi T(T)$ kompleksnih spojeva **Cr1**, **Cr2** i **Cr3** zajedno. Kompleksni spojevi pokazuju slično magnetsko ponašanje, karakteristično za dimere s antiferomagnetskim međudjelovanjem. Različiti položaji maksimuma u $\chi(T)$ krivuljama (slike 6.2, 6.6, 6.8), odnosno različiti oblici prijevoja u $\chi T(T)$, pokazuju da je zamjenom liganada došlo do promjene u jakost antiferomagnetskog međudjelovanja. Temperature, na kojima termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene, su slične, što ukazuje da se pojedine jakosti



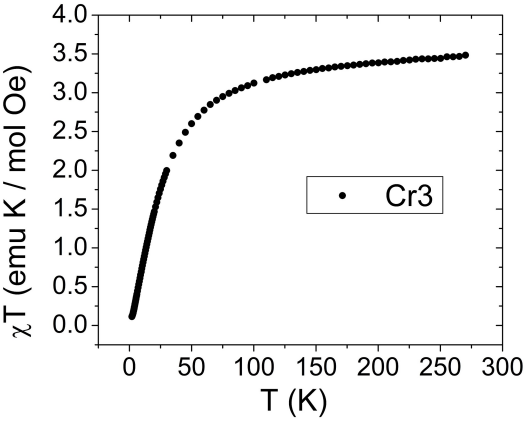
Slika 6.6: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi kompleksnog spoja **Cr2**



Slika 6.7: Ovisnost umnoška magnetske susceptibilnosti i temperature, χT, o temperaturi kompleksnog spoja **Cr2**



Slika 6.8: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ o temperaturi kompleksnog spoja **Cr3**



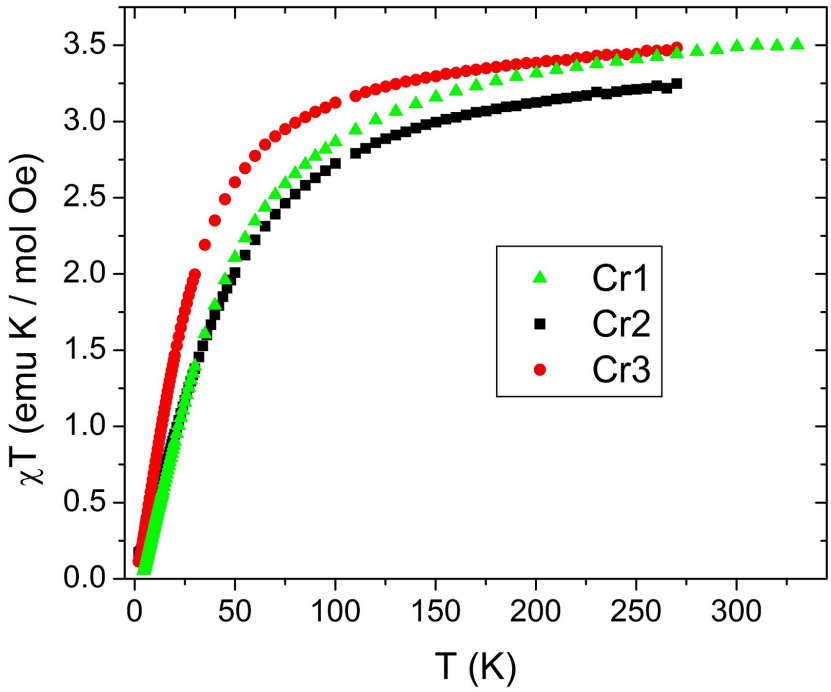
Slika 6.9: Ovisnost umnoška magnetske susceptibilnosti i temperature, χT, o temperaturi kompleksnog spoja **Cr3**

međudjelovanja izmjene ne razlikuju značajno, odnosno da su usporedive.

Magnetsko međudjelovanje kompleksnog spoja **Cr1** modelira se hamiltonijanom 6.1 koji uključuje međudjelovanje izmjene magnetskih centara Cr(III) i doprinos ZFS magnetskih centara Cr(III):

$$H = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 + \sum_{i=1}^{2} D((S_z^i)^2 - \frac{S^i(S^i+1)}{3}) + \sum_{i=1}^{2} \mu_B \vec{S}_i \cdot g \cdot \vec{H} \qquad (6.1)$$

gdje je J parametar magnetskog međudjelovanje superizmjene, D mono-ionski parametar anizotropije ZFS-a, dok g i μ_B imaju uobičajeno značenje. Iz oblika $\chi(T)$ krivulja kompleksnih spojeva **Cr2** i **Cr3** sa slika 6.6 i 6.8 vidiljiv je određeni doprinos paramagnetske nečistoće. Stoga su podaci interpretirani hamiltonijanom koji uz doprinose iz 6.1 uključuje i nezavisni paramagnetski doprinos. Priroda ovog paramagnetskog doprinosa nije poznata, ona je evidentna iz

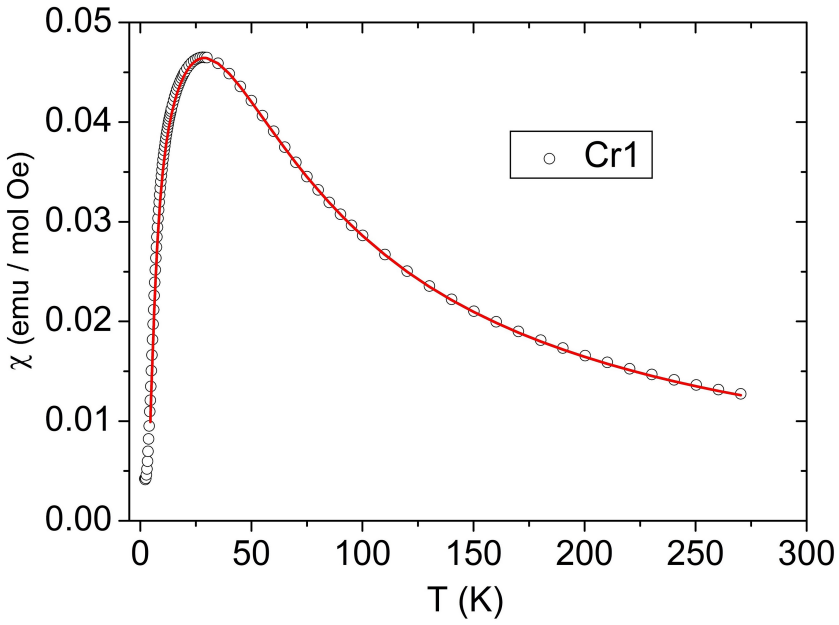


Slika 6.10: $\chi T(T)$ kompleksnih spojeva **Cr1**, **Cr2** i **Cr3**

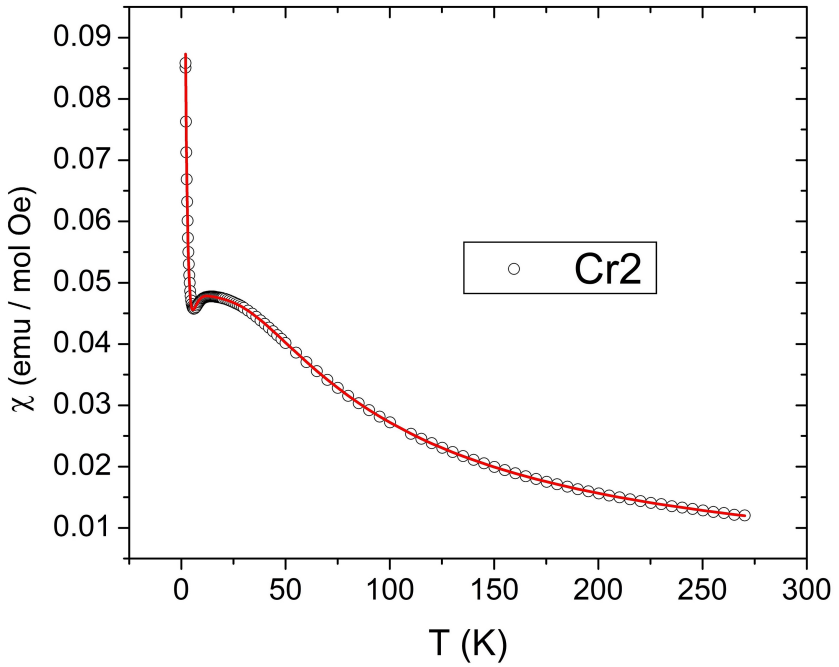
$\chi(T)$ mjerenja, a u analizi je pretpostavljeno da paramagnetski doprinos dolazi od dva magnetska centra Cr(III). $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ mjerene ovisnosti su istovremeno prilagođene koristeći izvorne programe izrađene u programskom paketu Python. Magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva **Cr2** i **Cr3** uspješno je interpretirano u cijelom temperaturnom području pomoću predloženog modela, dok podaci mjerenja kompleksnog spoja **Cr1** slijede predloženi teorijski model iznad 4.5 K. Dobiveni parametri prilagodbe dani su u tablici 6.1, a prilagodbe su prikazane na slikama 6.11, 6.12, 6.13 i 6.14.

Tablica 6.1: Dobiveni magnetski parametri iz prilagodbi

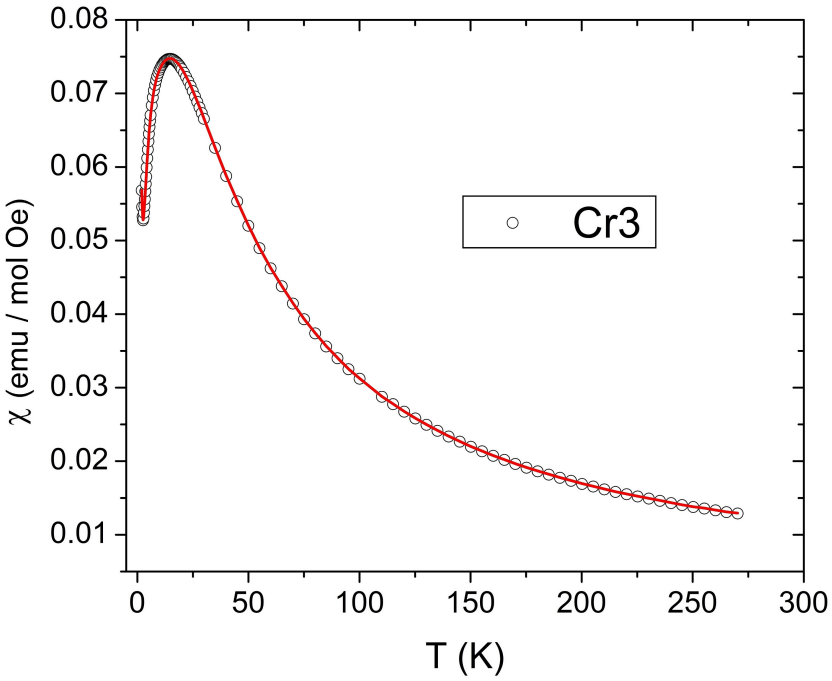
Kompleksni spoj	g(Cr)	J[K]	D(Cr)[K]	ρ[%]
Cr1	1.98	-18.36	-0.25	-
Cr2	1.98	-19.43	0.36	4.91
Cr3	1.98	-12.09	0.16	2.97



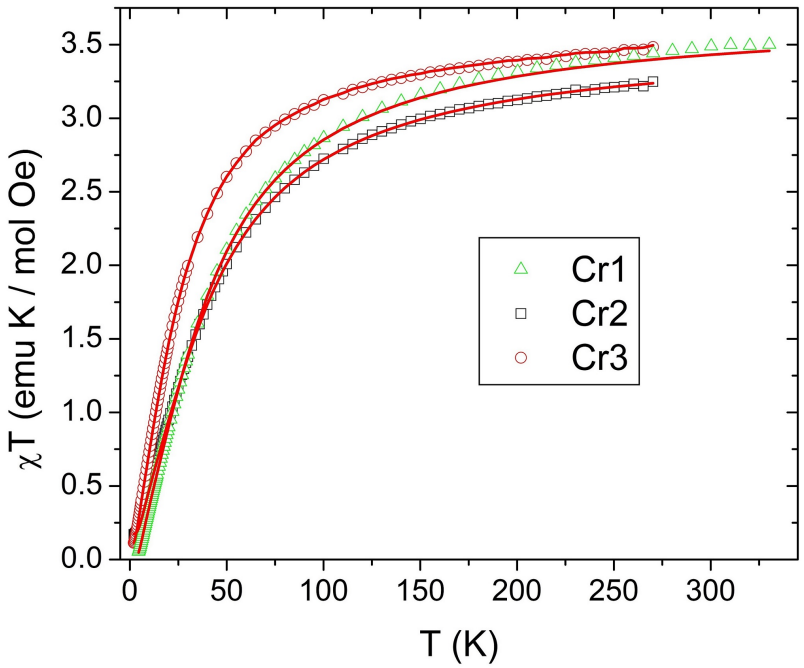
Slika 6.11: Prilagodba ovisnosti $\chi(T)$ kompleksnog spoja **Cr1** na hamiltonijan dan jednadžbom 6.1



Slika 6.12: Prilagodba ovisnosti $\chi(T)$ kompleksnog spoja **Cr2** na hamiltonijan dan jednadžbom 6.1 uz doprinos paramagnetske nečistoće



Slika 6.13: Prilagodba ovisnosti $\chi(T)$ kompleksnog spoja **Cr3** na hamiltonijan dan jednadžbom 6.1 uz doprinos paramagnetske nečistoće

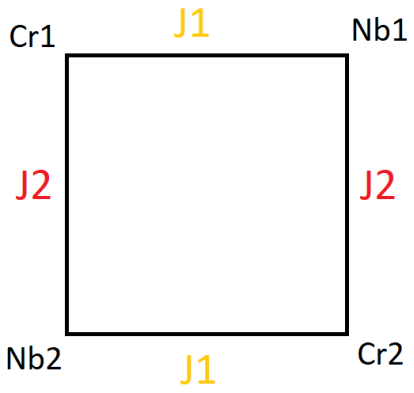


Slika 6.14: Prilagodba ovisnosti $\chi T(T)$ na predloženi hamiltonijan prikazana za sve kompleksne spojeve zajedno

6.2 Rasprava

Opaženo je snažno antiferomagnetsko međudjelovanje magnetskih centara Cr(III) preko dijamagnetskog O–Nb$^{(V)}$–O mosta. Najjače antiferomagnetsko međudjelovanje opaženo je u kompleksom spoju **Cr2** i ono iznosi -19.43 K. U kompleksnom spoju **Cr1** opaženo je nešto slabije međudjelovanje koje iznosi -18.36 K. Najslabije antiferomagnetsko međudjelovanje Cr(III) opaženo je u kompleksnom spoju **Cr3** i iznosi -12.09 K. Dobivene vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja Cr(III) iona u dobrom su slaganju s opaženom vrijednošću magnetskog međudjelovanja $J = -17.3K$ kompleksnog spoja slične strukture u [56]. Kako je navedno u opisu magnetskih svojstava ove skupine istraživanih spojeva, postoji mogućnost prijenosa naboja (MMCT) s iona Cr(d^3) na ion Nb(d^0) do kojeg može doći nekim vanjskim stimulansom. Stoga je opaženo antiferomagnetsko osnovno stanje kompleksnog spoja **Cr1** interpretirano uz gore navedeni model i pomoću modela tetramera, slika 6.15, u kojem je jedan elektron prenesen s iona Cr na ion Nb. U tom se modelu dakle promatra magnetsko međudjelovanje unutar kvadrata četiri magnetska iona -Cr^{IV}-O-Nb^{IV}-O-Cr^{IV}-O-Nb^{IV}- sa spinovima (1, 1/2, 1, 1/2). Hamiltonijan ovoga modela dan je jednadžbom 6.2:

$$H = -J_1\vec{S}_1\cdot\vec{S}_2 - J_2\vec{S}_3\cdot\vec{S}_4 + \sum_{i=1}^{2} D((S_{z,i}^{Cr})^2 - \frac{S_i^{Cr}(S_i^{Cr}+1)}{3}) + \sum_{i=1}^{2}\mu_B(g_{Cr}\vec{S}_{Cr,i} + g_{Nb}\vec{S}_{Nb,i})\cdot\vec{H} \quad (6.2)$$

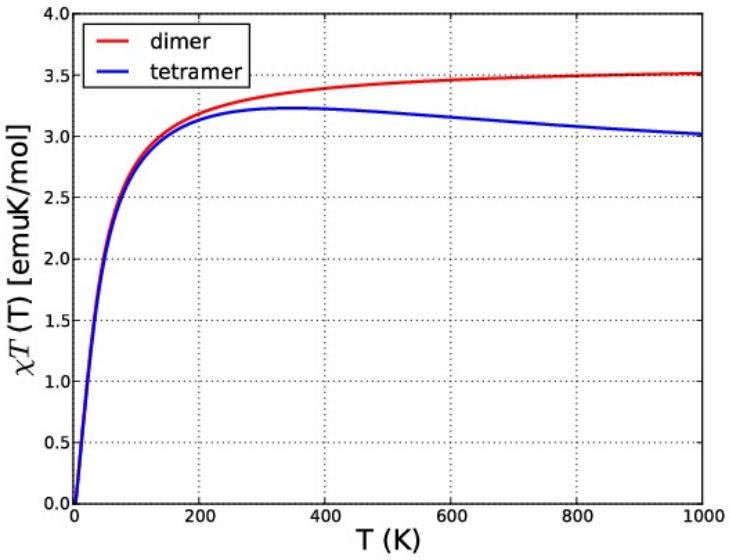


Slika 6.15: Magnetsko međudjelovanje unutar kvadrata četiri magnetska iona –Cr^{IV}–O–Nb^{IV}–O–Cr^{IV}–O–Nb^{IV}– sa spinovima (1, 1/2, 1, 1/2)

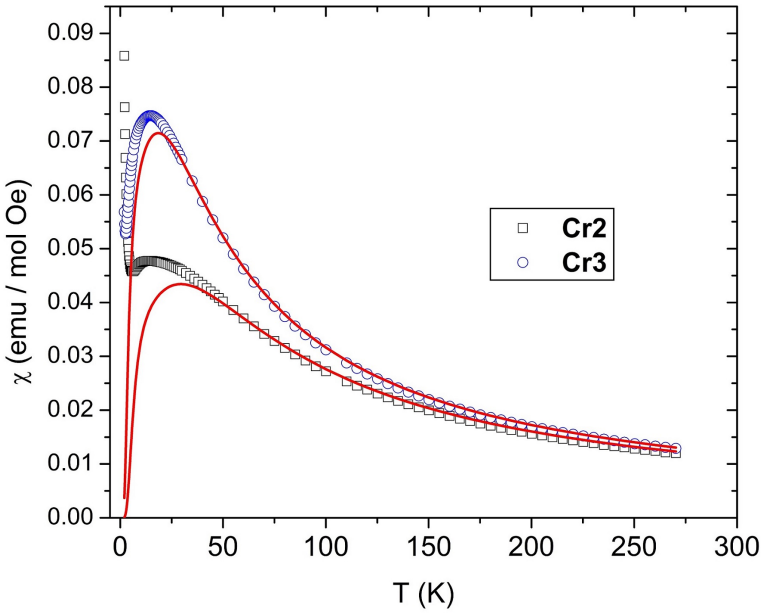
Opažena je jednako dobra prilagodba kao i na prvi model koja se neprepoznatljivo razlikuje od slike 6.11. Dobiveno je vrlo jako feromagnetsko međudjelovanje Cr(IV) i Nb(IV) iona jakosti $J_1 = 280$ K i antiferomagnetsko međudjelovanje jakosti $J_1 = -39$ K . Ovako jako feromagnet-

sko međudjelovanje u kvadratu veže se sa susjedom u efektivni spin 1+1/2=3/2 i na taj način dolazi do međudjelovanja dva efektivna spina 3/2 koje odgovara prvom modelu dimera Cr(III). Dobivena međudjelovanja spinova u tetrameru također vode do osnovnog antiferomagnetskog stanja ukupnog spina nula. Na osnovu dobivenih prilagodbi nije moguće razlučiti koji je od dva predložena modela ispravan. Na visokim temperaturama na kojima termička energija nadvladava energiju međudjelovanja, nema međudjelovanja među pojedinim magnetskim centrima. Kako je već navedeno, očekivana vrijednost umnoška χT na visokim temperaturama dva nemeđudjelujuća spina 3/2 uz $g = 1.98$ iznosi 3.67 emu K/mol Oe, dok očekivana vrijednost umnoška χT na visokim temperaturama nemeđudjelujućih spinova 1, 1/2, 1 i 1/2, uz $g = 1.98$ iznosi 2.70 emu K/mol Oe. Stoga bi mjerenja na visokim temperaturama nedvojbeno razlučila radi li se o dimeru ili tetrameru. Dobivena visoka vrijednost feromagnetskog međudjelovanja, 280 K, dobivena u modelu tetramera govori da tek na temperaturama značajno višim od sobne termička energija nadvladava energiju feromagnetskog međudjelovanja. Radi rasvjetljenja ove dileme načinjena je simulacija $\chi T(T)$ krivulje na oba modela koja je prikazana na slici 6.16. Simulacija pokazuje da do opazivog razdvajanja dviju krivulja dolazi na temperaturama iznad 400 K. Mjerenja na ovako visokim temperaturama nisu nažalost bila moguća jer se kompleksni spoj **Cr1** termički raspada iznad 330 K. Stoga su, da bi se razjasnilo magnetsko ponašanje ovog spoja, načinjena mjerenja elektronske paramagnetske rezonancije (dr. sc. Andrej Zorko, Institut Joseph Stefan i dr.sc. Andrew Ozarowski, National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahasse, Sjedinjene Američke Države) i DFT računi (grupa dr. sc. Xaviera Rocquefelte, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Universitee de Rennes, Rennes, Francuska). EPR mjerenja i prilagodbe te DFT računi potvrdili su prvi model, model dimera Cr(III), a dobiveni magnetski parametri iznose $D = -0.45$ K iz EPR-a te $J = -17.97$ K i $D = -0.42$ K iz DFT računa (referenca [65]).

Na slici 6.17 prikazane su $\chi(T)$ ovisnosti kompleksnih spojeva **Cr2** i **Cr3** s oduzetim doprinosom paramagnetske nečistoće iz prilagodbe. $\chi(T)$ krivulje vrlo brzo opadaju u nulu na niskim temperaturama kao što je i očekivano za antiferomagnetsko međudjelovanje koje vodi na spin nula u osnovnom stanju. Jače međudjelovanje odgovara višoj vrijednosti maksimuma u $\chi(T)$ krivulji.



Slika 6.16: $\chi T(T)$ ovisnost u modelu dimera i u modelu tetramera



Slika 6.17: $\chi(T)$ ovisnosti kompleksnih spojeva **Cr2** i **Cr3** s oduzetim doprinosom paramagnetske nečistoće iz prilagodbe

Magnetno-strukturne korelacije

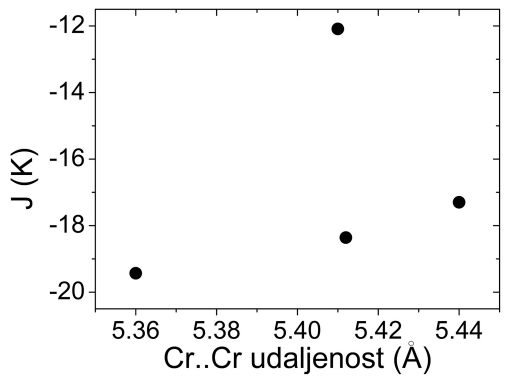
U svrhu razmatranja kako strukturne promjene utječu na promjene u vrijednostima antiferomagnetskog međudjelovanja J, razmatrani su kutovi i udaljenosti u Cr-O-Nb-O-Cr-O-Nb-O kvadratu kao i oktaedarsko okruženje Cr(III). Pojedine udaljenosti i kutovi su dani u tablicama

3.7 i 3.8. Kako je navedeno pri opisu magnetskih svojstava u poglavlju *Istraživani spojevi* u literaturi je poznat još samo jedan primjer kompleksnog spoja u kojemu Cr(III) međudjeluju preko O–Nb$^{(V)}$–O mosta. Stoga će se u razmatranje uključiti i podaci iz [56] strukturno sličnog spoja u kojem je opaženo također antiferomagnetsko međudjelovanje Cr(III) preko O–Nb$^{(V)}$–O mosta jakosti -17.4 K. Podaci za ova četiri spoja su dani u tablicama ispod. U tablici 6.3 su kutovi u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu, dok su u tablici 6.2 udaljenosti u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu.

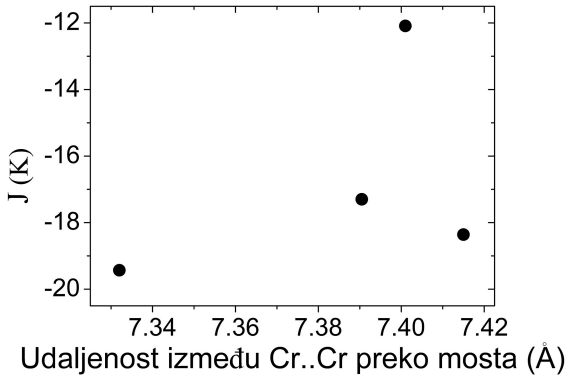
Tablica 6.2: Udaljenosti u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu [Å]

Brid	**Cr1**	**Cr2**	**Cr3**	referenca [56]
Cr1-O1	1.922	1.886	1.912	1.906
O1-Nb1	1.801	1.78	1.793	1.786
Nb1-O2	1.800	1.780	1.786	1.788
O2-Cr2	1.897	1.886	1.910	1.910
Cr2-O3	1.907	1.886	1.912	1.906
O3-Nb2	1.794	1.780	1.793	1.786
Nb2-O4	1.797	1.780	1.787	1.788
O4-Cr1	1.912	1.886	1.909	1.911
Cr1-Cr2	5.412	5.360	5.410	5.440

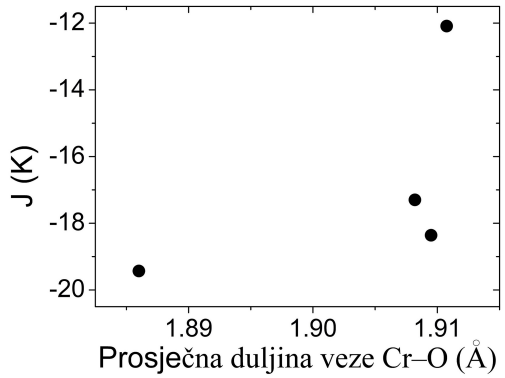
Iz tablice je vidljivo da su duljine veza u kompleksnim spojevima vrlo slične. Duljine veza Cr i O u mostu iznose oko 1.9Å , dok duljine veza između Nb i O iznose oko 1.8Å . Ovako kratke udaljenosti su pogodne za prijenos magnetskog međudjelovanja. U svrhu razmatranja utjecaja duljine veze na jakost magnetskog međudjelovanja načinjeni su grafički prikazi ovisnosti jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o: udaljenosti između Cr..Cr (slika 6.18), udaljenosti između Cr..Cr preko -O-Nb-O- mosta (slika 6.19), prosječnoj duljini veze Cr-O (slika 6.20) i o prosječnoj duljini veze Nb-O (slika 6.21).



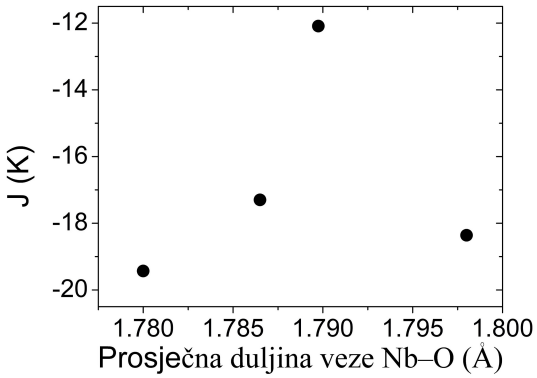
Slika 6.18: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o udaljenosti između Cr..Cr



Slika 6.19: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o udaljenosti između Cr..Cr preko -O-Nb-O- mosta



Slika 6.20: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o prosječnoj duljini veze Cr-O



Slika 6.21: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o prosječnoj duljini veze Nb-O

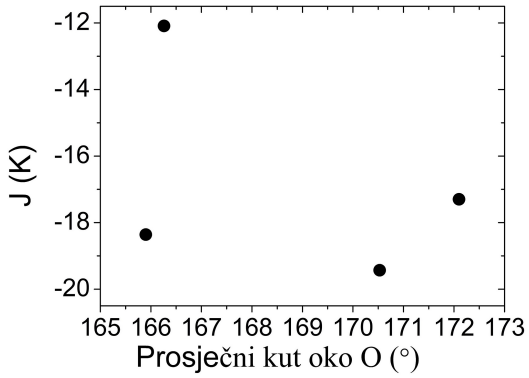
Kao što je vidljivo s gornjih slika ne opaža se neka pravilnost između pojedinih udaljenosti i jakosti magnetskog međudjelovanja. Jednako tako, može se primijetiti da su pojedine udaljenosti među kompleksnim spojevima vrlo slične (razlikuju se reda 0.01Å ili 0.001Å) te se prema tome može zaključiti da do razlike u jakosti eksperimentalno opaženog magnetskog međudjelovanja, i do 8 K, ne dolazi uslijed različitih duljina veza ili udaljenosti u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu.

Tablica 6.3: Kutovi u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu [°]

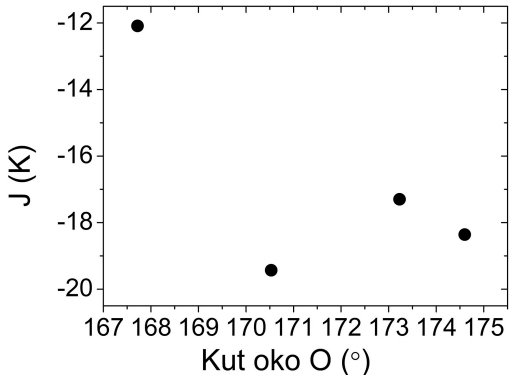
Kut	**Cr1**	**Cr2**	**Cr3**	Referenca [56]
Cr1-O1-Nb1	162.49	170.53	164.78	173.20
O1-Nb1-O2	102.47	102.20	102.23	102.80
Nb1-O2-Cr2	167.81	170.53	167.72	170.95
O2-Cr2-O3	91.92	93.05	91.55	92.00
Cr2-O3-Nb2	158.71	170.53	164.80	173.23
O3-Nb2-O4	102.02	102.20	102.21	102.8
Nb2-O4-Cr1	174.6	170.53	167.72	170.91
O4-Cr1-O1	92.05	93.05	91.54	92.03
Cr1-Nb1-Cr2	94.80	94.41	94.91	95.17
Cr2-Nb2-Cr1	95.00	94.41	94.9	95.15

U nastavku je razmatran utjecaj deformacije kutova u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu na jakosti magnetskog međudjelovanja. Kako je dosad opaženo u istraživanjima magnetskih svojstava kompleksnih spojeva, općenito ključna strukturna karakteristika za jakosti međudjelovanja superizmjene pokazuje se da je kut preko kojeg se međudjelovanje prenosi (vidi potpoglavlje 1.4). Za ispruženu vezu, odnosno kut blizu 180° iz preklapanja orbitala, očekuje se snažno antiferomagnetsko međudjelovanje. Stoga je za očekivati da će se i u istraživanim kompleksnim spojevima snažnije međudjelovanje opaziti za kutove oko kisika koji su bliže 180°. Kompleksni spoj **Cr1**

ima kutove oko kisika u rasponu od 158° do 174°, dok kompleksni spojevi **Cr2** i iz Ref. [56] imaju kutove oko kisika oko 170° i 173°. Kod kompleksnog spoja **Cr3** taj kut ne prelazi 167°, što je mogući razlog nešto slabijeg opaženog antiferomagnetskog međudjelovanja. Ovaj utjecaj ispruženog kuta oko kisika na jakost magnetskog međudjelovanja prikazan je na donjim slikama. Na slici 6.22 prikazana je ovisnost jakosti antiferomagnetskog međudjelovanja o prosječnom kutu oko O u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu, dok je na slici 6.23 prikazana ovisnost jakosti antiferomagnetskog međudjelovanja o najvećem kutu oko O u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu. Kutovi Cr-Nb-Cr u svim kompleksnim spojevima izuzev **Cr2** su oko 95°, dok kod **Cr2** taj kut iznosi 94.4°. Nadalje, kutovi O-Nb-O u svim kompleksnim spojevima izuzev onog iz Ref. [56] su oko 102.2°, dok taj kut iznosi 102.8° u kompleksnom spoju iz Ref. [56]. Dakle, ovi kutovi su vrlo slični, te glavna strukturna promjena među istraživanim kompleksnim spojevima dolazi od razilike u kutevima oko kisika u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu. Prema tome, razlika u odstupanju od ispruženog kut preko kisikovog mosta u istraživanim kompleksnim spojevima rezultira različitim jakostima antiferomagnetskog međudjelovanja Cr(III) iona.



Slika 6.22: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o prosječnom kutu oko O u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu



Slika 6.23: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja u ovisnosti o prosječnom najvećem kutu oko O u Cr-Nb-Cr-Nb četverokutu

U tablici 6.4 su dane duljine bridova u oktaedru oko Cr(III). Kako se može vidjeti iz podataka, oktaedarska okruženja kompleksnih spojeva **Cr1**, **Cr2**, **Cr3** i onog iz [56] su vrlo slična te se ne može donijeti zaključak o utjecaju deformacije oktaedatskog okruženja na jakost antiferomagnetskog međudjelovanja. Kako god, upravo ova strukturna sličnost daje na značaju zaključcima izvedenim na osnovu drugih strukturnih parametara.

Tablica 6.4: Duljine veza u oktaedarskom okruženje od Cr(III) [Å]

Brid	**Cr1**	Brid	**Cr2**	Brid	**Cr3**	Brid	Referenca [56]
Cr1-N1	2.05	Cr1-N1	2.070	Cr1-N1	2.077	Cr1-O13	1.993
Cr1-N2	2.068	Cr1-N2	2.045	Cr1-N2	1.993	Cr1-O11	2.002
Cr1-N3	2.064	Cr1-O1	1.886	Cr1-N3	2.051	Cr1-O2	1.906
Cr1-N4	2.042	Cr1-N1	2.070	Cr1-O1	1.909	Cr1-O12	1.975
Cr1-O1	1.922	Cr1-N2	2.045	Cr1-O2	1.912	Cr1-O14	1.953
Cr1-O2	1.912	Cr1-O1	1.886	Cr1-O11	1.988	Cr1-O1	1.910
Cr2-N5	2.041						
Cr2-N6	2.051						
Cr2-N7	2.049						
Cr2-N8	2.059						
Cr2-O3	1.907						
Cr2-O4	1.897						

Poglavlje 7

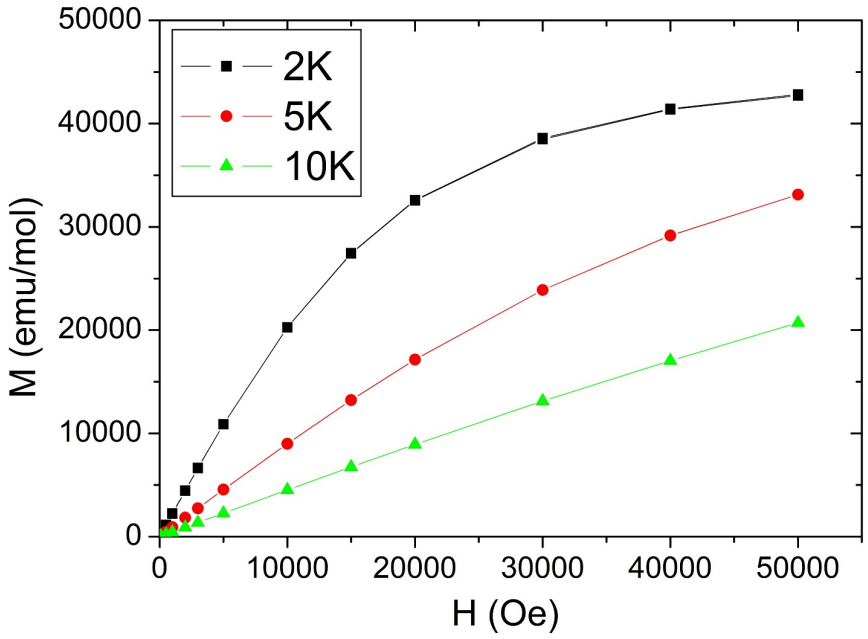
Kompleksni spojevi M_2Cr_2 (M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II)) s oksalatnim anionom u mostu

7.1 Rezultati

Istraživano je magnetsko ponašanje četiri nova kompleksna spoja istog kristalnog motiva, a različitih magnetskih centara: $[M(phen)_2(\mu\text{-}C_2O_4)][Cr(phen)(C_2O_4)_2]_2 \cdot 4H_2O$, M = Cu(II), Ni(II), Co(II) i Mn(II) [$\mathbf{Cu_2Cr_2}$, $\mathbf{Ni_2Cr_2}$, $\mathbf{Co_2Cr_2}$ i $\mathbf{Mn_2Cr_2}$] u polikristalnom obliku mjerenjem $M(T)$ ovisnosti u temperaturnom intervalu 2-270 K i $M(H)$ ovisnosti za nekoliko temperatura 2 K, 5 K i 10 K. Od izmjerenog magnetskog momenta oduzet je temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos koji dolazi od ampule u kojoj se uzorak nalazi, temperaturno neovisni dijamagnetski doprinos uzorka koji se računa preko Pascalove formule $\chi_D = 0.5 \cdot M_r \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} i temperaturno neovisni paramagnetski doprinos koji iznosi $200 \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} za mononuklearni Co(II), $100 \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} za mononuklearni Ni(II), $60 \cdot 10^{-6}$ emu mol^{-1} za mononuklearni Cu(II) [7], dok je za Mn(II) zanemariv.

Na slikama 7.1 i 7.2 prikazane su ovisnosti $M(H)$, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ kompleksnog spoja $\mathbf{Cu_2Cr_2}$. Magnetizacija po molu pri najnižoj mjerenoj temperaturi od 2 K nije zasićena u cijelosti ni u najvišim mjerenim poljima do 50000 Oe. Također, nije opažena histereza iz mjerenja na 2 K. Izmjerena vrijednost magnetizacije po molu na 2 K u polju od 50000 Oe iznosi $43.0 \cdot 10^3$ emu/mol. Izmjerena vrijednost približno odgovara vrijednosti zasićene magnetizacije po molu

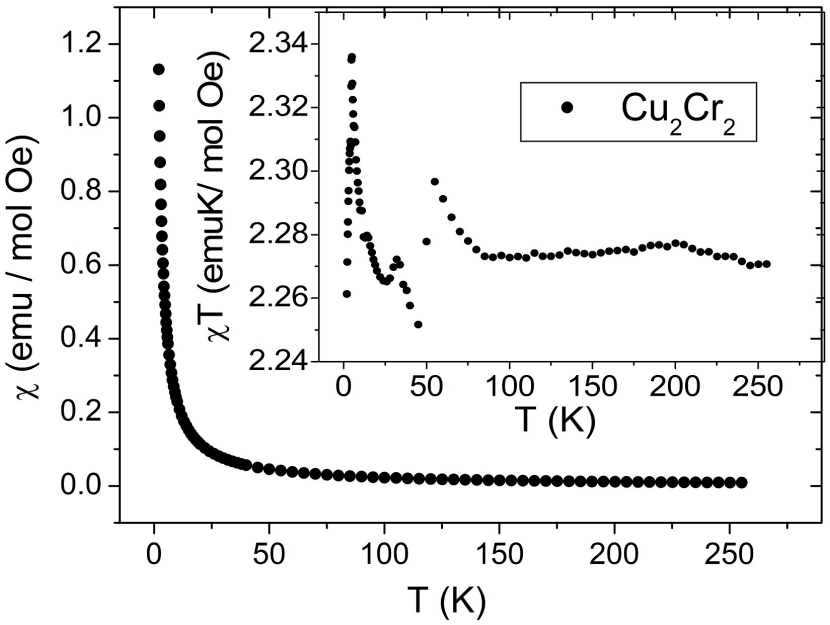
koja bi dolazila od dva paramagnetska spina 3/2 (paramagnetskog centra Cr), i jednog paramagnetskog spina 1 (kojeg bi tvorila dva feromagnetski vezana spina Cu u kationu iznosa 1/2) koji iznosi $(g_{Cu} \cdot 1 + 2 \cdot g_{Cr} \cdot 3/2) \cdot 5585$ [emu/mol]. U niskim magnetskim poljima, $M(H)$ krivulje su linearne, što opravdava računanje magnetske susceptibilnosti preko M/H.



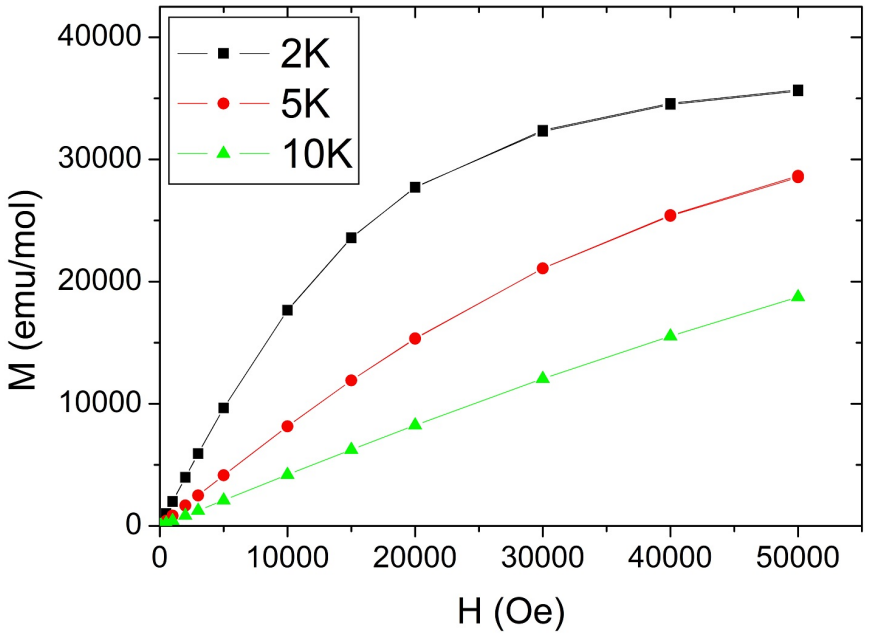
Slika 7.1: Mjerenja ovisnosti $m(H)$ na temperaturama 2 K, 5 K i 10 K uzorka $\mathbf{Cu_2Cr_2}$

Graf ovisnosti umnoška $\chi T(T)$ u polju od 1000 Oe prikazan je na slici 7.2. Umnožak $\chi T(T)$ s promjenom temperature se mijenja unutar maloga intervala [4.5-4.7 emu K/mol Oe]. Unatoč tako uskom intervalu promjene $\chi T(T)$, mogu se opaziti dva vrha u $\chi T(T)$. Vrh na 5 K koji ujedno odgovara i maksimumu $\chi T(T)$ krivulje, sugerira feromagnetsko vezanje paramagnetskih centara Cu(II) u kationu. Drugi opaženi vrh u $\chi T(T)$ krivulji na temperaturi od oko 50 K dolazi od antiferomagnetskog prijelaza kisika koji je ostao prisutan u slamci za mjerenje. Na temperaturama iznad 100 K ovisnost $\chi T(T)$ je ravna crta. Tada termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene i pojedini magnetski centri u uzorku se ponašaju kao zasebni paramagnetski centri. Vrijednost umnoška $\chi T(T)$ na visokim temperaturama iznosi 4.495 emu K/mol Oe, što odgovara magnetskom doprinosu po dva nemeđudjelujuća spina 1/2 (paramagnetskog centra Cu(II)) i 3/2 (paramagnetskog centra Cr(III)) uz g-faktore: $g_{Cu} = 2.09$ i $g_{Cr} = 1.98$. Na niskim temperaturama primjećuje se oštar pad $\chi T(T)$ koji bi mogao dolaziti od doprinosa ZFS izoliranih paramagnetskih centara Cr(III).

Na slikama 7.3 i 7.4 prikazane su ovisnosti $M(H)$, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ kompleksnog spoja $\mathbf{Ni_2Cr_2}$.



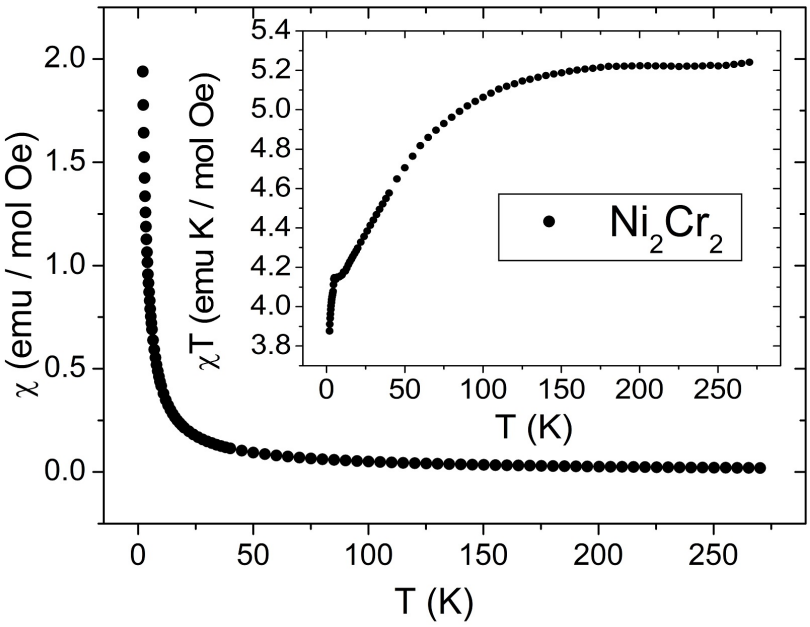
Slika 7.2: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ (Umetak: χT) kompleksnog spoja $\mathbf{Cu_2Cr_2}$ o temperaturi



Slika 7.3: Mjerenja ovisnosti $m(H)$ na temperaturama 2 K, 5 K i 10 K uzorka $\mathbf{Ni_2Cr_2}$

Kao i kod $\mathbf{Cu_2Cr_2}$ magnetizacija po molu pri najnižoj mjerenoj temperaturi od 2 K ne zasićuje se u cijelosti ni u najvišim mjerenim poljima od 50000 Oe. $M(H)$ krivulje su linearne u niskim poljima za sve mjerene temperature. Također, nije opažena histereza iz mjerenja na 2 K. Izmje-

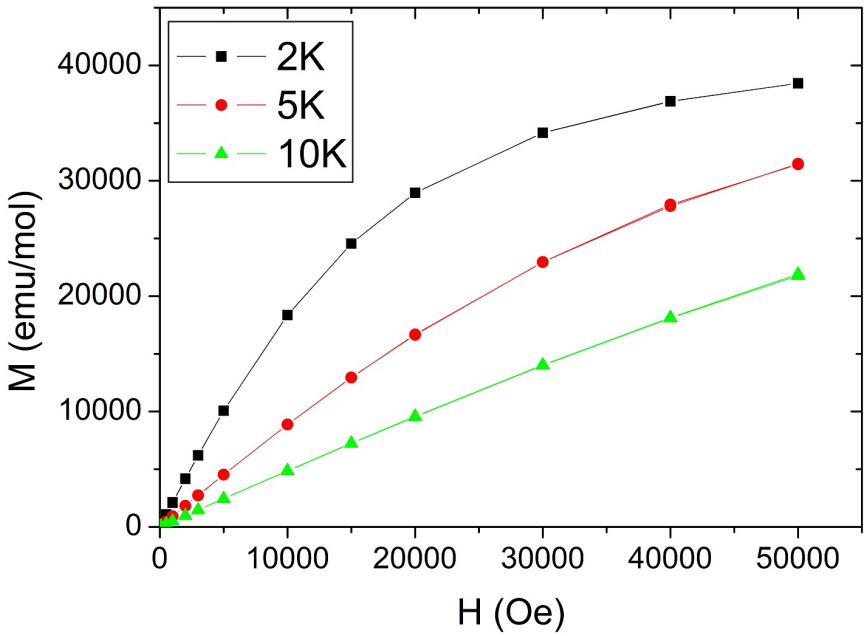
rena vrijednost magnetizacije po molu na 2 K u polju od 50000 Oe iznosi $35.7 \cdot 10^3$ emu/mol. Izmjerena vrijednost približno odgovara vrijednosti zasićene magnetizacije po molu koja dolazi od samo dva paramagnetska (Cr(III)) spina 3/2 ($2 \cdot g_{Cr} \cdot 3/2 \cdot 5585$ [emu/mol]), što sugerira da su paramagnetski centri Ni(II) u kationu antiferomagnetski vezani.



Slika 7.4: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ (Umetak: χT) kompleksnog spoja $\mathbf{Ni_2Cr_2}$ o temperaturi

Temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti u polju od 1000 Oe u prikazima $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ su na slici 7.4. Umnožak $\chi T(T)$ pada sa snižavanjem temperature u cijelom intervalu mjerenih temperatura. Ovakav oblik $\chi T(T)$ također ukazuje na antiferomagnetsko vezanje paramagnetskih centara Ni(II) u kationu, a na brzom padu $\chi T(T)$ doprinosi i cijepanje energijskih razina bez polja Cr(III). Na temperaturama od oko 5 K na grafu umnoška $\chi T(T)$ opaža se neuobičajeni pregib krivulje koji uz fizikalno objašnjenje (kombinirani doprinos ZFS Ni(II) i Cr(III), udio neke paramagnetske nečistoće u uzorku) može dolaziti i od nestabilnosti mjerenja na temperaturama oko temperature vrelišta tekućeg helija, koja iznosi 4.2 K. Porast $\chi T(T)$ s temperaturom do ravnoga dijela proteže se skoro i do 200 K, što ukazuje na iznimno jako međudjelovanje magnetskih centara Ni(II) u kationu. Iznad 200 K termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene Ni(II) magnetskih centara i pojedini magnetski centri u uzorku se ponašaju kao zasebni paramagnetski centri. Vrijednost umnoška $\chi T(T)$ na sobnoj temperaturama iznosi 5.628 emu K/mol Oe, što odgovara magnetskom doprinosu po dva ne-

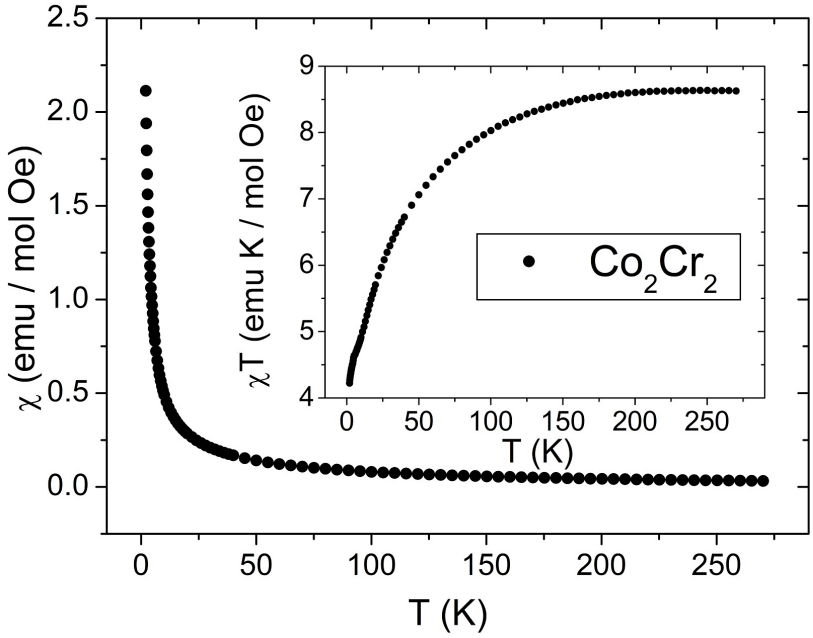
međudjelujuća spina 1 (paramagnetskog centra Ni(II)) i 3/2 (paramagnetskog centra Cr(III)) uz g-faktore: $g_{Ni} = 1.97$ i $g_{Cr} = 1.98$.



Slika 7.5: Mjerenja ovisnosti $m(H)$ na temperaturama 2 K, 5 K i 10 K uzorka $\mathbf{Co_2Cr_2}$

Na slikama 7.5 i 7.6 prikazane su ovisnosti $M(H)$, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ kompleksnog spoja $\mathbf{Co_2Cr_2}$. Magnetizacija po molu pri najnižoj mjerenoj temperaturi od 2 K ne zasićuje se ni u najvišim mjerenim poljima od 50000 Oe. $M(H)$ krivulje su linearne u niskim poljima za sve mjerene temperature. Također, nije opažena histereza iz mjerenja na 2 K. Izmjerena vrijednost magnetskog momenta po molu na 2 K u polju od 50000 Oe iznosi $38.5 \cdot 10^3$ emu/mol. Izmjerena vrijednost je malo veća od vrijednosti zasićene magnetizacije po molu koja bi dolazila od dva paramagnetska (Cr(III)) spina 3/2 ($2 \cdot g_{Cr} \cdot 3/2 \cdot 5585$ [emu/mol]). Magnetski utjecaj centara Co(II) opažao bi se dakle u znatno višoj vrijednosti zasićenja magnetizacije po molu, što sugerira da su paramagnetski centri Co(II) u kationu antiferomagnetski vezani. Nešto viša vrijednost vjerojatno je rezultat orbitalnog doprinosa Co(II).

Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi u polju od 1000 Oe u prikazima $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ prikazana je na slici 7.6. $\chi T(T)$ opada smanjenjem temperature u cijelom intervalu mjerenih temperatura. Na sobnoj temperaturi $\chi T(T)$ nije ravna linija. Ovakvo ponašanje karakteristično je za Co(II) i odraz je nepogašenog orbitalnog doprinosa Co(II). Iz literature parametar spin-orbit vezanja λ iznosi oko -245 K [7] što znači da je spin-orbit vezanje značajno u odnosu na termičku energiju na sobnoj temperaturi. Mjerena vrijednost umnoška χT na sobnoj temperaturi za $\mathbf{Co_2Cr_2}$ iznosi

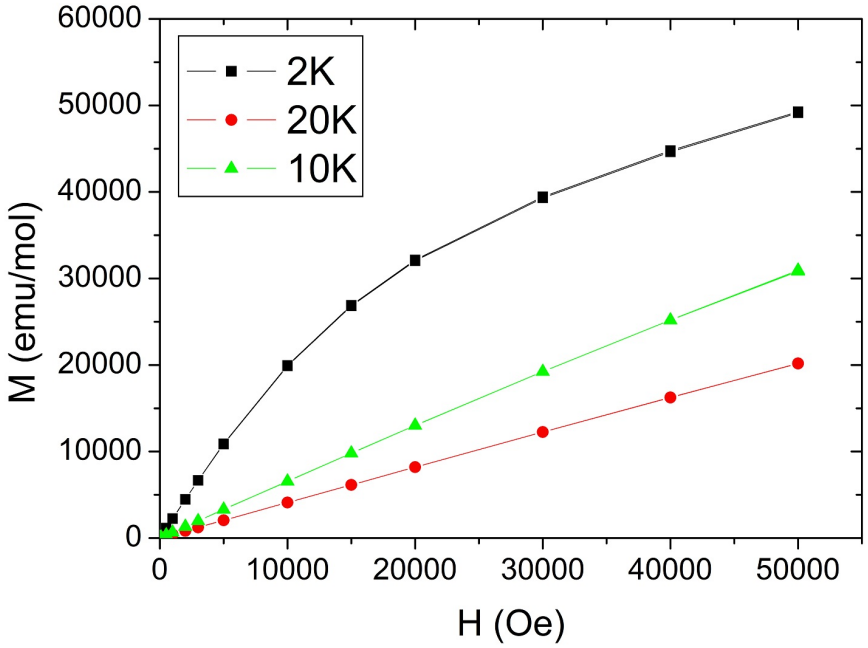


Slika 7.6: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ (Umetak: χT) kompleksnog spoja $\mathbf{Co_2Cr_2}$ o temperaturi

9.314 emu K/mol Oe, što je veće od vrijednosti koja bi odgovarala samo spinskim doprinosima Co(II) i Cr(III), spinova 3/2, od 7.42 emu K/ mol Oe (uz $g_{Co} = 2.0$, $g_{Cr} = 1.98$), a nešto manje od vrijednosti koja uključuje i orbitalni doprinos Co(II) ($L = 3$) od 10.42 emuK/molOe.

Na slikama 7.7 i 7.8 prikazane su ovisnosti $M(H)$, $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ kompleksnog spoja $\mathbf{Mn_2Cr_2}$. Magnetizacija po molu pri najnižoj mjerenoj temperaturi od 2 K ne zasićuje se u cijelosti ni u najvišim mjerenim poljima od 50000 Oe. Također, nije opažena histereza mjerenjem na 2 K. $M(H)$ krivulje su linearne u niskim poljima za sve mjerene temperature. Izmjerena vrijednost magnetizacije po molu na 2 K u polju od 50000 Oe iznosi $49.3 \cdot 10^3$ emu/mol. To je viša vrijednost od vrijednosti zasićenja magnetizacije po molu dva paramagnetska spina 3/2, no značajno manja od vrijednosti zasićenja magnetizacije po molu s još dva paramagnetska centra (Mn(II)) spina 5/2. Ovolika vrijednost ukazuje da paramagnetski centri Mn(II) u kationu međudjeluju (jako) slabim antiferomagnetskim međudjelovanjem.

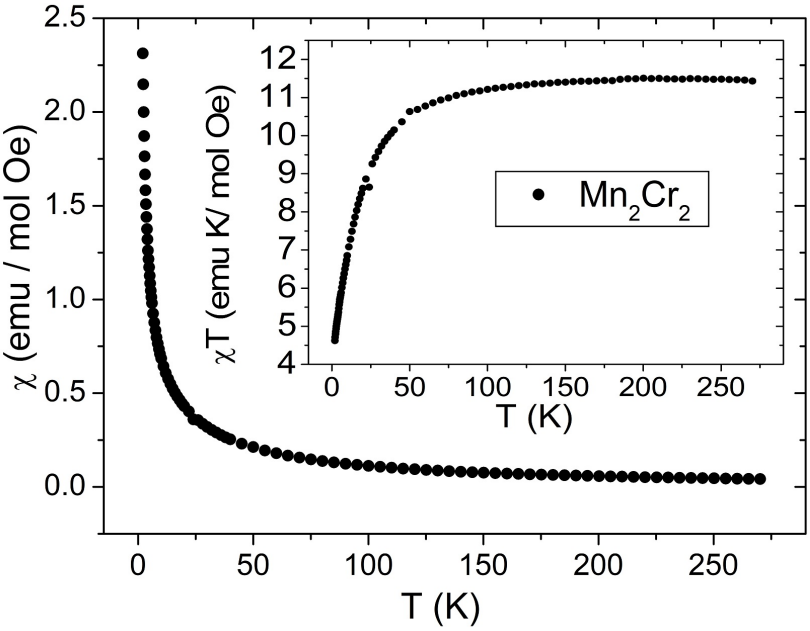
Ovisnost $\chi T(T)$ u polju od 1000 Oe je prikazana na slici 7.8. Umnožak $\chi T(T)$ sa snižavanjem temperature pada u cijelom intervalu mjerenih temperatura, dok termička energija nadvladava energiju međudjelovanja izmjene već iznad 50 K. Ovakav oblik $\chi T(T)$ također ukazuje na antiferomagnetsko vezanje paramagnetskih centara Mn(II) u kationu, a brzom padu $\chi T(T)$



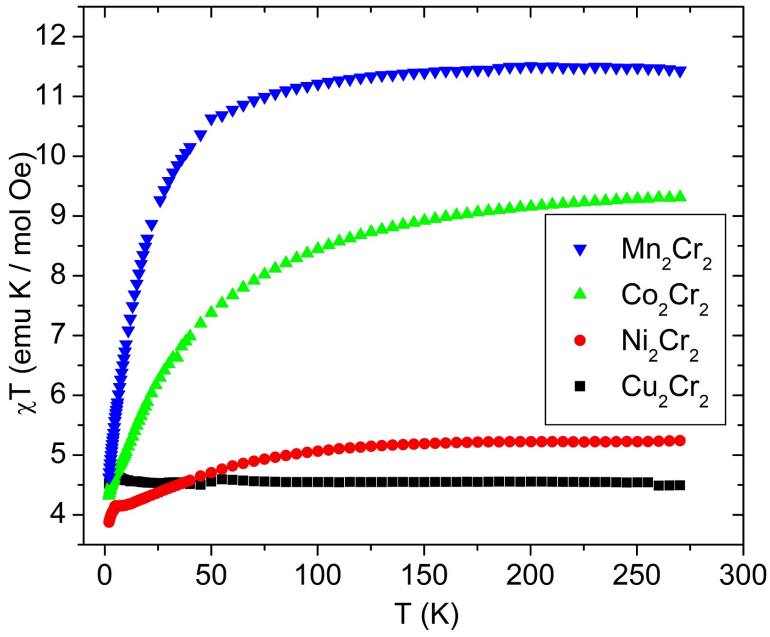
Slika 7.7: Mjerenja ovisnosti $m(H)$ na temperaturama 2 K, 5 K i 10 K uzorka $\mathbf{Mn_2Cr_2}$

doprinosi i cijepanje energijskih nivoa bez polja Cr(III). Vrijednost umnoška $\chi T(T)$ na sobnoj temperaturi iznosi 11.43 emuK/molOe, što odgovara magnetskom doprinosu po dva nemeđudjelujuća spina 5/2 (paramagnetskog centra Mn(II)) i 3/2 (paramagnetskog centra Cr(III)) uz g-faktore: $g_{Mn} = 1.88$ i $g_{Cr} = 1.98$. g-faktor paramagnetskih centara Mn(II) znatno niži od 2 nije neuobičajen u kompleksnim spojevima Mn(II) [7]. Vrijedno je napomenuti da je mjerenje g-faktora SQUID magnetometrom nepouzdano zbog nepouzdanosti mjerenja mase uzorka koja je direktno proporcionalna g-faktoru te zbog drugih nepouzdanosti u mjerenju.

Ovisnosti susceptibilnosti o temperaturi svih prethodno opisanih kompleksnih spojeva prikazane su u obliku $\chi T(T)$ na slici 7.9. Vidimo da se oblik $\chi T(T)$ i opaženi momenti na sobnoj temperaturi značajno razlikuju među kompleksnim spojevima. Primjerice, za kompleksni spoj $\mathbf{Mn_2Cr_2}$ magnetski moment na sobnoj temperaturi je četiri puta veći nego za $\mathbf{Cu_2Cr_2}$. Različiti oblici krivulja $\chi T(T)$ su rezultat različitih metalnih centara, različitih međudjelovanja i različitih jakosti međudjelovanja metalnih centara u kompleksnim spojevima.



Slika 7.8: Ovisnost magnetske susceptibilnosti χ (Umetak: χT) kompleksnog spoja $\mathbf{Mn_2Cr_2}$ o temperaturi



Slika 7.9: $\chi T(T)$ istraživanih kompleksnih spojeva prikazana na jednoj slici

Magnetsko ponašanje modelira se hamiltonijanom koji uključuje međudjelovanje izmjene magnetskih centara M (M = Mn(II), Co(II), Ni(II) i Cu(II)) u kationu preko oksalatnog aniona, do-

prinose ZFS centara Cr(III), Ni(II) i Mn(II) te orbitalni i spin-orbit doprinos Co(II). Magnetsko ponašanje kompleksnih spojeva $\mathbf{Mn_2Cr_2}$, $\mathbf{Ni_2Cr_2}$ se može reproducirati pomoću hamiltonijana 7.1:

$$H = -JS_1^M S_2^M + \sum_{i=1}^{2} D^M S_{i,z}^{M2} + \sum_{i=1}^{2} D^{Cr} S_{i,z}^{Cr2} + \sum_{i=1}^{2} (g_M \mu_B S_i^M B + g_{Cr} \mu_B S_i^{Cr} B) \tag{7.1}$$

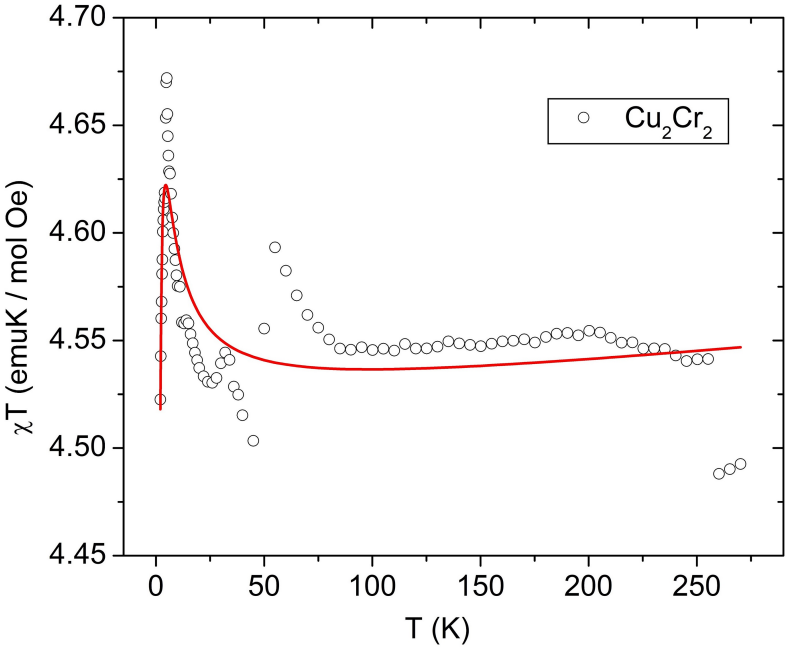
gdje M označava Mn^{2+} ili Ni^{2+}, J parametar međudjelovanja superizmjene između dva metalna iona premošćena oksalatnim anionom, D ZFS parametar, dok g i μ_B imaju uobičajeno značenje. Magnetsko ponašanje kompleksa $\mathbf{Cu_2Cr_2}$ se reproducira također pomoću hamiltonijana 7.1 koji nema ZFS doprinos Cu(II). Magnetsko ponašanje kompleksnog spoja $\mathbf{Co_2Cr_2}$ se modelira hamiltonijanom 7.2:

$$\begin{aligned} H = -JS_1^{Co} S_2^{Co} + \sum_{i=1}^{2} (\frac{-3}{2}) \kappa L_i^{Co} S_i^{Co} + \Delta (L_{i,z}^{Co2} - \frac{2}{3}) + D^{Cr} S_{i,z}^{C} r^2 + \\ \sum_{i=1}^{2} (\frac{-3}{2}) \mu_B \kappa L_i^{Co} + g_{Co} \mu_B S_i^{Co} B + g_{Cr} \mu_B S_i^{Cr} B \end{aligned} \tag{7.2}$$

gdje je λ parametar spin-orbit vezanja za Co(II), κ faktor orbitalnog smanjenja, Δ parametar osne deformacije oktaedarskog polja. U hamiltonijanu 7.2 zapisanom u ovom obliku korišten je izomorfizam između orbitalnog tripleta $^4T_1$, koji dolazi od ^4F člana, i tripleta $L = 1$ od ^4P člana. Koristeći ovaj izomorfizam dimenzije matrice hamiltonijana, koji uključuje orbitalni doprinos Co(II), se znatno smanje ($L = 3 \rightarrow$ dimenzija matrice $\cdot 7$; $L = 1 \rightarrow$ dimenzija matrice $\cdot 3$). Načinjena je detaljna magnetska analiza. $\chi(T)$ i $\chi T(T)$ ovisnosti su istovremeno prilagođavane koristeći izvorne programe izrađene u programskom paketu Python. Dobiveni rezultati su prikazani u tablici 7.1, a dobivene prilagodbe prikazane su na slikama 7.10, 7.11, 7.12 i 7.13 u $\chi T(T)$ prikazu te na slici 7.14 svih istraživanih kompleksa zajedno u $\chi(T)$ prikazu.

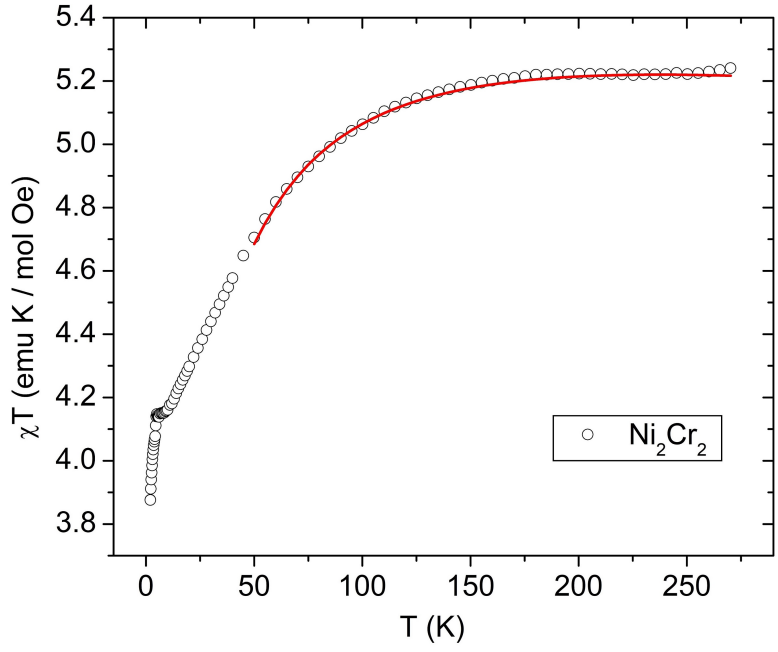
Tablica 7.1: Dobivene vrijednosti prilagođavanih magnetskih parametra

Kompleks	g(M)	g(Cr)	J[K]	D(M)[K]	D(Cr)[K]
Cu_2Cr_2	2.12	1.98	7.42	-	0.17
Ni_2Cr_2	1.97	1.98	-34.37	-	-
Co_2Cr_2	3.73	2.31	-14.47	-	0.36
Mn_2Cr_2	1.88	2.19	-3.38	0.49	0.20



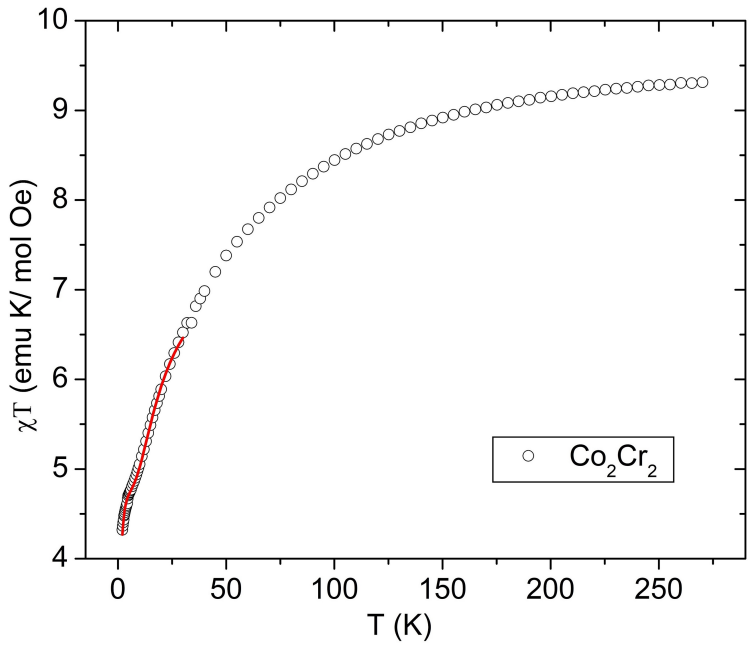
Slika 7.10: Prilagodba podataka na model hamiltonijana kompleksnog spoja Cu_2Cr_2

Magnetsko ponašanje kompleksnog spoja **Cu_2Cr_2** reproducirano je u cijelom mjerenom temperaturnom intervalu. Prilikom prilagođavanja podaci, koji odgovaraju antiferomagnetskom prijelazu kisika na oko 50 K i tri mjerenja na najvišim temperaturama, nisu uključeni.



Slika 7.11: Prilagodba podataka na model hamiltonijana kompleksnog spoja Ni_2Cr_2

Magnetsko ponašanje kompleksnog spoja Ni_2Cr_2 nije se uspjelo reproducirati u niskotemperaturnom području mjerenja koristeći predloženi model magnetskih međudjelovanja. Kako je vidljivo u $\chi T(T)$ krivulji, opažen je neuobičajeni pregib na oko 5 K koji uz fizikalno objašnjenje može dolaziti i od nestabilnosti mjerenja na tim temperaturama. Prilagođavajući podatke na hamiltonijan 7.1 u cijelom temperaturnom rasponu numerička prilagodba konvergira u fizikalno nerazumnim parametrima doprinosa D ZFS Ni(II) i Cr(III). Dolazi, dakle, do prelijevanje utjecaja D vrijednosti doprinosa ZFS različitih magnetskih centara zajedno s međudjelovanjem J Ni iona, što rezultira konvergencijom u fizikalno netočne parametare. Također je pokušana prilagodba na model u kojem je pretpostavljeno da je u uzorku prisutan određeni postotak paramagnetske nečistoće, no i u ovom slučaju fizikalno razumna prilagodba nije dobivena. Stoga, da se dobije pouzdani parametar magnetskog međudjelovanja iona Ni(II) premošćenih oksalatnim anionom, mjereni podaci su prilagođavani iznad 50 K na model koji ne uključuje doprinose ZFS Ni(II) i Cr(III). Valja ovdje napomenuti da jedino za kompleksni spoj Ni_2Cr_2 nisu dobiveni kristali dovoljno dobre kvalitete pogodni za mjerenja rendgenskom difrakcijom, što otvara uzroke različitih nepouzdanosti predloženog modela 7.1.



Slika 7.12: Prilagodba podataka na model hamiltonijana kompleksnog spoja Co_2Cr_2

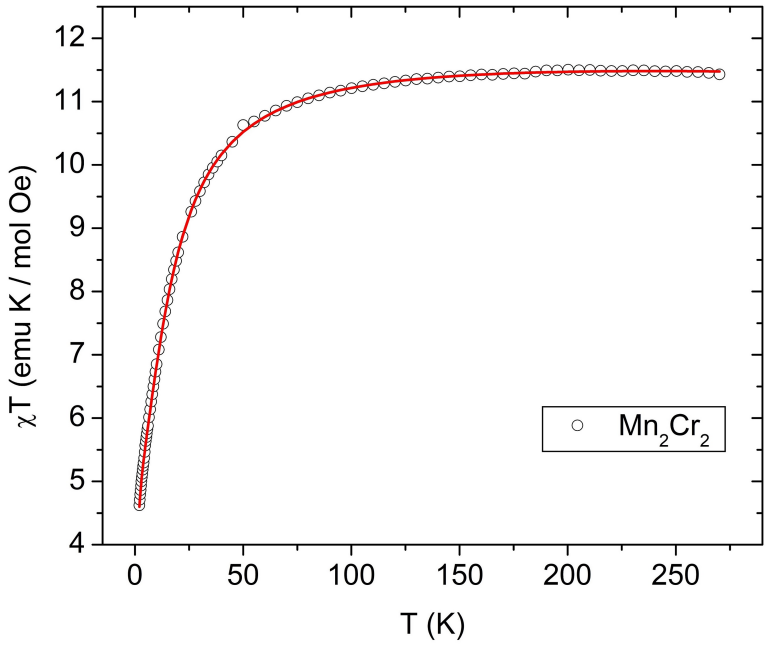
Magnetsko ponašanje kompleksnog spoja $\mathbf{Co_2Cr_2}$ se nije uspjelo reproducirati u cijelom području mjerenih temperatura radeći numeričku prilagodbu na hamiltonijan 7.2. Stoga se razjaš-

njenju magnetskog ponašanja kompleksnog spoja Co(II) pristupilo na drugi način. Kako bi se dobila vrijednost magnetskog međudjelovanja Co(II) magnetskih centara, podaci su prilagođavani u niskotemperaturnom području (do 30 K) na efektivni hamiltonijan 7.3 u kojem se koristi Linesova ideja [83] da je na niskim temperaturama popunjen samo najniži $S^{eff} = 1/2$ dublet:

$$H = -(\frac{5}{3})^2 J S_1^{Co,Eff} S_2^{Co,Eff} + \sum_{i=1}^{2} -g_{Co}\mu_B S_i^{Co} B + D^{Cr} S_{i,z}^{Cr2} + g_{Cr}\mu_B S_i^{Cr} B \tag{7.3}$$

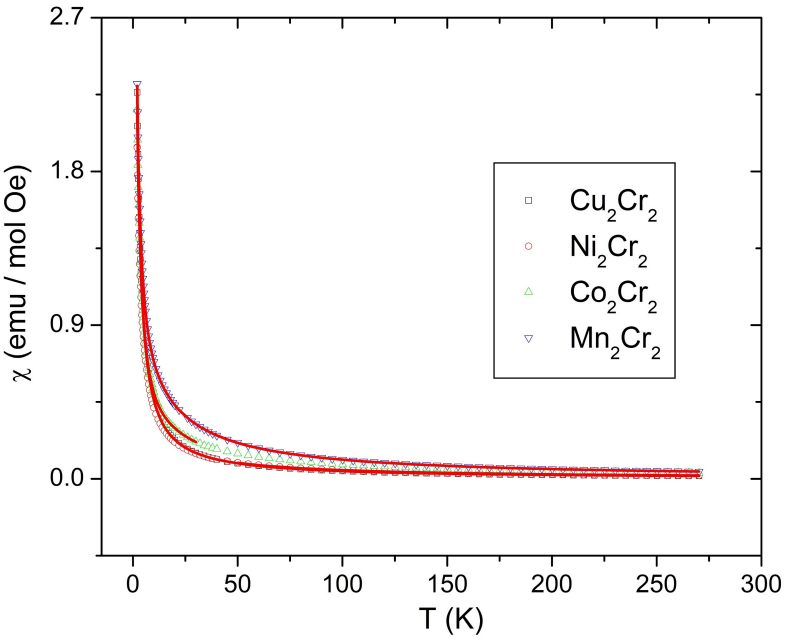
gdje efektivni g-faktor Co(II) u teoriji iznosi $g^{Co} = \frac{10}{3} + \frac{2\alpha}{3}$. Koristeći istu ideju susceptibilnost u cijelom temperaturnom području može se sada aproksimirati pomoću izraza 7.4, gdje se uvodi temperaturno promjenjivi $g(T)$-faktor koji se računa iz vrijednosti momenta na visokim temperaturama [84] ili se dobije empirijski računanjem koeficijenata količnika polinoma po T s faktorima λ i Δ [85].

$$\chi = \frac{N\mu_B^2}{3kT}[g(T)]^2 \frac{6}{3 + exp(\frac{-25J}{9kT})} \tag{7.4}$$



Slika 7.13: Prilagodba mjerenih podataka na model hamiltonijana kompleksnog spoja Mn_2Cr_2

Magnetsko ponašanje kompleksnog spoja $\mathbf{Mn_2Cr_2}$ reproducirano je u cijelom mjerenom temperaturnom intervalu. Na slici 7.14 je prikazana prilagodba na susceptibilnost u $\chi(T)$ obliku svih istraživanih spojeva zajedno.

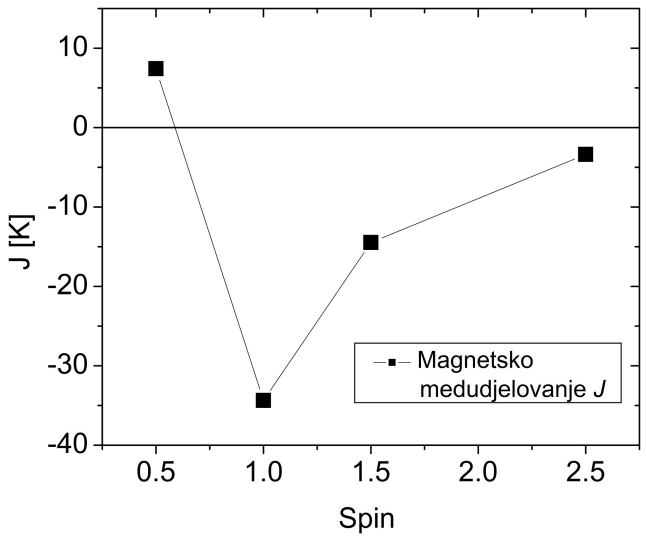


Slika 7.14: Prilagodba podataka ovisnosti $\chi(T)$ na model hamiltonijana

7.2 Rasprava

Podaci ovisnosti susceptibilnosti o temperaturi slijede predložene teorijske ovisnosti. Vrijednosti D parametra doprinosa ZFS za Cr(III) slične su za sve mjerene kompleksne spojeve. Mala razlika u vrijednostima dolazi i od različite deformacije oktaedarskog okruženja pojedinog centra Cr(III). Dobiveni rezultati ukazuju na slabo feromagnetsko međudjelovanje magnetskih centara Cu(II) u kationu preko oksalatnog aniona. Vrijednost parametra međudjelovanja iznosi 7.42 K. U ostalim kompleksnim spojevima dobiveno je da Mn(II), Co(II) i Ni(II) međudjeluju antiferomagnetski u kationu. Međudjelovanje je najjače između Ni(II) i iznosi oko -35 K, a najslabije između Mn(II) i iznosi oko -3.5 K. Dobiveno je da jakost međudjelovanja magnetskih centara Co(II) premošćenih oksalatnim anionom iznosi oko -14 K. Na slici 7.15 su prikazane dobivene vrijednosti međudjelovanja izmjene u istraživanim kompleksnim spojevima u ovisnosti o vrijednosti spinova koji međudjeluju u kompleksnom spoju.

Utvrđeno je da međudjelovanje magnetskih orbitala $d_{x^2-y^2}$ preko oksalatnog aniona u kompleksnom spoju Cu_2Cr_2 dovodi do feromagnetskog međudjelovanja. Kod međudjelovanja magnetskih centara Ni(II) sudjeluje još jedna orbitala d_{z^2}. Postoje, dakle, četiri kanala međudjelovanja između orbitala s jednim elektronom (*eng.* single occupied magnetic orbitals - SOMO), po dva



Slika 7.15: Dobivene vrijednosti magnetskog međudjelovanje J u istraživanim spojevima u prikazu na osi apscisa s vrijednošću spinova međudjelujućih magnetskih centara preko oksalatnog aniona

na svakom magnetskom centru Ni(II). Kombinacija ovih međudjelovanja dovodi do opaženog jakog antiferomagnetskog međudjelovanja. Kako se dalje povećava broj magnetskih orbitala koje sudjeluju u međudjelovanju izmjene (3x3= 9 (Co(II) spina 3/2) i 5x5=25 (Mn(II) spina 5/2) kanala međudjelovanja), jakost antifermagnetskog međudjelovanja se smanjuje. Uz vrstu magnetskog centra jakost i karakter magnetskog međudjelovanja ovisi o strukturnim karakteristikama preko kojih se međudjelovanje prenosi. Očekuju se manje vrijednosti međudjelovanja s povećanjem duljina veza (kao rezultat slabijeg preklapanja elektronskih/magnetskih orbitala) u oksalatnom mostu te odstupanjem mosta od planarnosti.

Jakost magnetskog međudjelovanja Cu(II) koje se prenosi preko preko oksalatnog aniona ovisi o geometriji oko iona Cu(II) koja se odražava na orijentaciju magnetske orbitale $d_{x^2-y^2}$ s obzirom na oksalatnu ravninu. Ovisno o orijentaciji moguća su i antiferomagnetska [86], [87] i feromagnetska međudjelovanja [73]. Jakost magnetskog međudjelovanja Cu(II) može se promatrati preko magnetskih orbitala pojedinih centara Cu(II) [87]. Kombinacija magnetskih orbitala pojedinog magnetskog centra Cu(II) ($d^A_{x^2-y^2}$ i $d^B_{x^2-y^2}$) formira vezujuće ($\psi_1 = d^A_{x^2-y^2} + d^B_{x^2-y^2}$) i nevezujuće ($\psi_1 = d^A_{x^2-y^2} - d^B_{x^2-y^2}$) molekulske orbitale. Sada se može izračunati [87] da je razlika energija tripleta i singleta dana izrazom :

$$E_T - E_S = -2K_{ab} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2}{J_{aa} - J_{ab}} \tag{7.5}$$

gdje je K_{ab} vrijednost integrala izmjene, J_{aa} i J_{ab} su vrijednosti integrala Coulombove izmjene,

a ϵ_1 i ϵ_2 energije HOMO (eng. *highest occupied molecular orbila*) i LUMO (eng. *lowest unoccupied molecular orbital*) orbitala. Kako je K_{ab} pozitivan, prvi pribrojnik u izrazu 7.5 doprinosi feromagnetskom međudjelovanju, dok drugi pribrojnik doprinosi antiferomagnetskom međudjelovanju. Ako je razlika energija između LUMO i HOMO orbitala dovoljno malena, doći će do feromagnetskog međudjelovanja Cu(II) centara. Među kompleksnim spojevima dimera Cu(II) s oksalatnim anionima antiferomagnetsko međudjelovanje je učestalije. Stoga eksperimentalno dobivana vrijednost feromagnetskog magnetskog međudjelovanja Cu(II) pripada rjeđe opaženim feromagnetskim međudjelovanjima, čija jakost od $7.42K$ je značajna. Eksperimentalno su opažena feromagnetska međudjelovanja Cu(II) preko oksalatnog aniona i do 15 K [73].

U dosad proučavanim dimerima Ni(II) s oksalatnim anionom u mostu opaženo je snažno antiferomagnetsko međudjelovanje s vrijednostima parametara međudjelovanja izmjene od -25 K do -56 K. Vrijednosti parametara nekih kompleksnih spojeva Ni(II) u kojima su Ni(II) premošćeni oksalatnim anionom navedeni su u tablici 7.2.

Tablica 7.2: Jakost antiferomagnetskog međudjelovanja Ni(II) premošćenih oksalatnim anionom u mostu

Kompleksni spoj	J [K]	Referenca
$[Ni_2L_2(H_2O)_2(\mu_2\text{-}C_2O_4)]\cdot 2ClO_4$	-24.6	[75]
$[Ni(ox)(H_2O)_2]_n$	-31.6	[88]
$(H_3dien)_2[Ni_2(ox)_5]\cdot 12H_2O$	-32.8	[72]
$[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	-35.1	[89]
$[Ni_2(ept)_2(H_2O)_2(ox)](ClO_4)_2$	-36.0	[90]
$[Ni_2(tacn)_2(H_2O)_2(ox)](NO_3)_2$	-36.7	[91]
$[Ni_2(dien)_2(H_2O)_2(ox)]Cl_2$	-41.4	[72]
$[Ni(N_3)(dien)_2(\mu\text{-ox})]$	-45.1	[74]
$[Ni_2(nn')_2(ox)](ClO_4)_2$	-46.6	[92]
$[Ni_2(cyclen)_2(ox)](NO_3)_2$	-50.3	[93]
$[Ni_2(en)_4(ox)](ClO_4)_2$	-52.9	[94]
$[Ni_2(cyclam)_2(ox)](ClO_4)_2$	-56.1	[95]

Antiferomagnetsko međudjelovanje Ni(II) preko oksalatnog aniona predviđeno je i teorijskim računima [74]. Usporedbom kristalne strukture i dobivenih vrijednosti parametara magnetskog međudjelovanja pokazuje se da na jakost antiferomagnetskog međudjelovanja utječu geometrijske karakteristike oksalatnog mosta, odstupanje od planarnosti (kut između oksalatne ravnine i vektora Ni1-Ni2) te iskrivljenje geometrije oko Ni(II) koje utječe na magnetske orbitale Ni(II) d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ [72]. Međudjelovanje slabi povećanjem kuta između oksalatne ravnine i vektora

Ni1-Ni2. Promatrajući dimere Ni(II) s oksalatnim anionom u mostu istog strukturnog motiva opažene su više vrijednosti magnetskog međudjelovanja ($\geq 50K$) kada se koordinatno okruženje sastoji od liganada različitih atoma (NiO_2N_4), nego kod dimera koji se sastoje od liganada istog atoma (NiO_6) [72]. Koordinatno okruženje Ni u istraživanom kompleksnom spoju $\mathbf{Ni_2Cr_2}$ sastoji se od četiri N i dva O, te kao što je navedeno, moglo se očekivati i snažnije antiferomagnetsko međudjelovanje od opaženog (J = -35 K). Opaženo je i da povećanje elektronegativnosti donorskih atoma perifernih liganada dovodi do smanjenja antiferomagnetskog međudjelovanja [72].

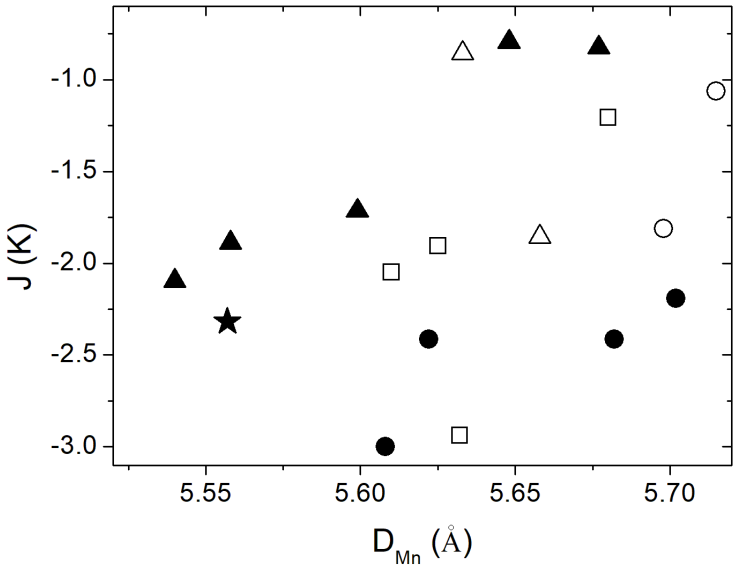
Dimeri Co(II) s oksalatnim anionom u mostu rjeđe su istraživani nego slični dimeri Cu(II) i Ni(II). Prema dostupnim informacijama u literaturi Co(II) međudjeluju antiferomagnetski [70], [96], [97], [98] reda desetak K. Interpretacija magnetskog ponašanja kompleksnih spojeva Co(II) složena je zbog orbitalnih doprinosa (λ, Δ) koji su reda stotine K. Stoga magnetski moment magnetskih centara Co(II) u značajnoj mjeri dolazi upravo od orbitalnih doprinosa. Modeliranje orbitalnog doprinosa je numerički složeno te se u literaturi najčešće nalazi interpretacija magnetskih mjerenja preko modela u kojem je orbitalni doprinos aproksimiran snažnim doprinosom cijepanja energijskih razina bez polja. Stoga dobivene vrijednosti antiferomagnetskog međudjelovanja preko oksalatnog aniona treba uzeti sa zadrškom. U istraživanom spoju vidimo da se mjereni podaci mogu dobro interpretirati u niskotemperaturnom području u kojem je popunjen samo efektivni spinski dublet. Iz prilagodbe je dobivena efektivna vrijednost g-faktora $g_{Co} = 3.73$. Prema ovoj vrijednosti, iz teorije , $g_{Co} = \frac{10}{3} + \frac{2\alpha}{3}$ $\alpha = \kappa \cdot A$ A je između 1 i 3/2, slijedilo bi da je $\alpha = 0.63$, odnosno da je κ faktor, tj. smanjene orbitalnog doprinosa putem kovalentnosti metalnog centra s ligandima, vrlo izražen. Stoga je vjerojatnija pretpostavka da su popunjena i neka stanja pobuđenog tripleta $^4T_2$ te da je došlo do miješanja s osnovnim $S = 1/2$ dubletom. Račun smetnje drugog reda daje korekciju na g-faktor [85]:

$$g_{Co} = \frac{10 + 2\alpha}{3} - \frac{5\alpha\lambda}{\Delta E} \tag{7.6}$$

gdje je ΔE razlika osnovnog i pobuđenog stanja. Ova korekcija opravdava nižu vrijednost g-faktora. Miješanje pobuđenog stanja iz $^4T_2$ koje nije bilo uključeno u prilagodbi također može biti razlog dobivene nešto veće vrijednosti parametra magnetskog međudjelovanja J, nego je to dosad opaženo kod dimera Co(II) s oksalatnim anionom u mostu.

U dosad proučavanim dimerima Mn(II) opažena su slaba antiferomagnetska međudjelovanja od -1.7 K do -3.5 K [69],[70],[71]. Teorijska istaživanja govore da dominantni kanal antifero-

magnetskog međudjelovanja ide preko $d_{x^2-y^2}$ magnetskih orbitala i σ orbitala oksalatnog aniona [70]. Istraživanje utjecaja faktora, koji utječu na jakost magnetskog međudjelovanja Mn(II) povezanih oksalatnim anionom, slično je kao i kod dimera Ni(II). Također su opažene niže vrijednosti parametra antiferomagnetskog međudjelovanja u dimerima Mn(II) u kojima su Mn(II) koordinirani sa šest O za razliku od dimera Mn(II) u kojima su Mn(II) koordinirani s ligandima različitih atoma. Iz eksperimentalnih podataka jakosti antiferomagnetskog međudjelovanja za istu skupinu kompleksnih spojeva opaža se proporcionalna veza između udaljenosti između Mn(II), D_{Mn}, i jakosti međudjelovanja [69]. Ova veza prikazana je na slici 7.16. Zvjezdicom označen je istraživani kompleksni spoj Mn_2Cr_2.



Slika 7.16: Ovisnost magnetskog međudjelovanja J o udaljenosti (D_{Mn}) između Mn(II). Kružićem su označeni *cis*-koordinirani okslatni ligandi u lancima Mn(II), dok su trokutom označeni *trans*-koordinirani oksalatni ligandi u lancima Mn(II). Kvadratićem su označeni dimeri Mn(II). Neosječani su MnO_6, sivo obojeni su MnO_5N, dok su crno obojeni MnO_4N_2. [69]. Zvijezdicom označen je istraživani kompleksni spoj $\mathbf{Mn_2Cr_2}$

.

Kao što se sa slike može vidjeti, za istu skupinu dimera Mn(II) s oksalatnim anionom u mostu možemo govoriti da jakost međudjelovanja (J) blago ovisi o udaljenosti Mn(II) (D_{Mn}), kao posljedica nešto većeg preklapanjima elektronskih orbitala u Mn-O vezi. U istraživanom kompleksnom spoju opaženo antiferomagnetsko međudjelovanje $J = -3.38K$ jedno je od najsnažnijih dosad opaženih antiferomagnetskih međudjelovanja u dimerima Mn(II) povezanim s oksalatnim anionom u mostu. Razlog ovako jakog međudjelovanja, sukladno gore navedenim faktorima koji utječu jakost međudjelovanja, proizlazi iz koordinacijske sfere metala, MnN_4O_2,

koji se sastoji od liganada različitih atoma (N i O) i iz nešto kraće udaljenosti između Mn(II) koja iznosi 5.567Å .

Kao što je navedeno u prethodnoj raspravi, istraživanje faktora koji utječu na magnetska svojstva magnetskih centara premoštenih oksalatnim anionom je složeno. Na magnetska svojstva ne utječe jedan dominantni faktor, već je jakost i karakter međudjelovanja uvjetovana s više različitih faktora (vrsta liganada u koordinacijskoj sferi metala, deformacija koordinacijske sfere, udaljenost magnetskih centara, odstupanje od planarnosti u oksalatnom mostu i dr.). Neki teorijski rezultati govore o dominantom kanalu preko kojeg se međudjelovanje prenosi, a to su $d_{x^2-y^2}$ orbitale metala i σ orbitale oksalata [69]. Istraživanja pokazuju da se u dimerima 3d metala Ni(II), Co(II) i Mn(II) prenosi antiferomagnetsko međudjelovanje preko oksalatnog aniona u mostu, dok se u dimerima Cu(II) može prenositi i feromagnetsko i antiferomagnetsko međudjelovanje.

Zaključak

Koordiniranjem različitih liganada na pojedine metalne centre postižu se fine promjene strukture. Fine promjene strukture utječu na promjenu jakosti magnetskih međudjelovanja putem različitih preklopa magnetskih orbitala. Poznavanjem veze između određene strukturne karakteristike i vrijednosti magnetskog parametra međudjelovanja mogu se ugađati magnetska svojstva kompleksnih spojeva.

U prvoj skupini spojeva proučavano je magnetsko međudjelovanje iona Ni(II) koje se prenosi preko samo jednog medijatora. Kod tetranuklearnih Ni(II) kompleksnih spojeva kubanske strukture finom promjenom strukture vezanjem različitih alkohola kao liganada mijenjaju se parametri magnetskih međudjelovanja, magnetsko osnovno stanje te oblik i položaj maksimuma krivulje $\chi T(T)$. Neočekivano visoki maksimumi krivulja $\chi T(T)$ opaženi kod nekih kompleksnih spojeva dolaze od kvadratnog spinskog doprinosa sadržanog u osnom doprinosu ZFS-a kao korekcija drugog reda u hamiltonijanu, a rezultat su zajedničkog utjecaja strukturnih deformacija i međudjelovanja molekula na magnetsko okruženje Ni(II). Pokazane su korelacije između parametara magnetskih međudjelovanja iona Ni(II) i tri strukturne karakteristike: prosječnog kuta između veza Ni–O–Ni, prosječnog kuta između O-Ni-O ravnina i prosječnog kuta između O-Ni-O ravnine i Ni..Ni vektora. Ove magnetno-strukturne korelacije se mogu razmatrati kao različiti prikazi utjecaja strukturnih karakteristika na preklapanje magnetskih orbitala, a time na prirodu i jakost magnetskog međudjelovanja superizmjene. Kako dikubanski kompleksni spojevi sadržavaju isti strukturni motiv preko kojega se međudjelovanje prenosi, razmatrane su iste magnetno-strukturne korelacije i u dikubanskim spojevima. Utvrđeno je da različita koordinacijska sfera iona nikla, a time i magnetsko okruženje Ni(II), kao i značajnije strukturne deformacije, koje se opažaju kod ovih kompleksnih spojeva, mogu narušiti magnetnostrukturne korelacija.

U drugoj skupini spojeva proučavano je magnetsko međudjelovanje iona Cr(III) koje se prenosi

preko mosta koji se sastoji od više atoma. Dijamagnetski most –O–$Nb^{(V)}$–O– , koji povezuje ione kroma u dimeru, prenosi snažno antiferomagnetsko međudjelovanje jakosti i do 18 K. Ovo je posebno značajno ako se uzme u obzir da su udaljenosti između iona kroma preko mosta iznose i oko 7.4Å. Strukturna karakteristika koja se mijenja u istraživanim kompleksnim spojevima jest kut između kroma, kisika i niobija. Odstupanje od ispruženog kuta preko kisikova mosta rezultira slabljenjem jakosti antiferomagnetskog međudjelovanja Cr(III) iona.

U istraživanim heterometalnim kompleksnim spojevima istog strukturnog motiva, koji se sastoje od dimera Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) u kojima su metalni centri premošćeni oksalatnim anionom, C_2O_4 i monomera Cr(III), utvrđeno je da se zamjenom metalnog centra u dimeru mijenja jakost i karakter magnetskog međudjelovanja koje se prenosi preko oksalatnog aniona. Na magnetsko međudjelovanje koje se prenosi preko mosta ne utječe jedan dominantni faktor, već je jakost i karakter međudjelovanja uvjetovana s više različitih faktora: vrsta liganada u koordinacijskoj sferi metala, deformacija koordinacijske sfere, udaljenost magnetskih centara, odstupanje od planarnosti u oksalatnom mostu.

Bibliografija

[1] D. Mattis. The Theory of Magnetism Made Simple: An Introduction to Physical Concepts and to Some Useful Mathematical Methods. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006.

[2] J. Yamauchi. Fundamentals of Magnetism. Wiley-vch, 2008.

[3] N. Spaldin. Magnetic materials: Fundamentals and Application. Cambridge University Press, 2011.

[4] J. S. Miller, M. Drillon. Magnetism: Molecules to Materials V. Wiley-vch, 2006.

[5] T. K. Paine, E. Rentschler, T. Weyhermuller i P. Chaudhur. European Journal Inorganic Chemistry, 2003:3167–3178, 2003.

[6] J., Slageren. Introduction to Molecular Magnetism. obelix.physik.uni-bielefeld.de/ schnack/molmag/material/123.pdf.

[7] O. Kahn. Molecular Magnetism. Wiley-vch, 1993.

[8] V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson i W. E. Hatfield. Inorganic Chemistry, 15:2107−2110, 1976.

[9] L. K. Thompson, S. S. Tandon i M. E. Manuel. Inorganic Chemistry, 34:2356–2366, 1995.

[10] K. K. Nanda, L. K. Thompson, J. N. Bridsonb i K. Nag. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 11:1337−1338, 1994.

[11] M. A. Halcrow, J. S. Sun, J. C. Huffman i G. Christou. Inorganic Chemistry, 34:4167–4177, 1995.

[12] N. A. Law, J. W. Kampf i V. L. Pecoraro. Inorganica Chimica Acta, 297:252−264, 2000.

[13] T. K. Karmakar, B. K. Ghosh, A. Usman, H. K. Fun, E. Riviere, T. Mallah, G. Aromı i S. K. Chandra. Inorganic Chemistry, 44:2391−2399, 2005.

[14] J. Tercero, E. Ruiz, S. Alvarez, A. Rodriguez-Fortea i P. Alemany. Journal of Materials Chemistry, 16:2729–2735, 2006.

[15] S. Saha, S. Pal, C. J. Gomez Garcia, J. M. Clemente-Juan, K. Harms i H. Pada Neyek.

Polyhedron, 74:1–5, 2014.

[16] L. Botana, J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez i J. M. Seco. Dalton Transactions, 43:13509–13524, 2014.

[17] K. F. Biegasiewicz, J. R. Griffiths, G. P. Savage, J. Tsanaktsidis i R. Priefer. Chemical Reviews, 115:6719–6745, 2015.

[18] C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, S. J. Teat, G. Christou i S. P. Perlepes. Polyhedron, 30:3022–3025, 2011.

[19] S-.Y. Zhang, W.-Q. Chen, B. Hu, Y M. Chen, W. Li i Y. Li. Inorganic Chemistry Communications, 16:74–77, 2012.

[20] X. Song, Y. Xu, L. Li, D. Liao i Z. Jiang. Inorganica Chimica Acta, 360:2039–2044, 2007.

[21] R., Boca. Coordination Chemistry Reviews, 248:757–815, 2004.

[22] O. Kahn, J. Larionova i J.V. Yakhmi. Chemistry: A European Journal, 5:3443–3449, 1999.

[23] A. Das, F. J. Klinke, S. Demeshko, S. Meyer, S. Dechert i F. Meyer. Inorganic Chemistry, 51:8141–8149, 2012.

[24] M. Cindrić, G. Pavlović, D. Pajić, K. Zadro, D. Cinčić, T. Hrenar, E. Lekšić, A. Belen Pinar Prieto, P. Lazić i D. Šišak Jung. New Journal of Chemistry, 40:6604–6614, 2016.

[25] J. A. Bertland, C. Marbela i D. G. Vanderneer. Inorganica Chimica Acta, 26:113–118, 1978.

[26] J. M. Clemente-Juan, B. Chansou, B. Donnadieu i J. P. Tuchagues. Inorganic Chemistry, 39:5515–5519, 2000.

[27] I. Oyarzabal, J. Ruiz, A. J. Mota, A. Rodriguez-Dieguez, J. M. Seco i E. Colacio. Dalton Transactions, 44:6825–6838, 2015.

[28] M. A. Palacios, A. J. Mota, J. E. Perea Buceta, F. J. White, E. K. Brechin i E. Colacio. Inorganic Chemistry, 49:10156–10165, 2010.

[29] R. Herchel, I. Nemec, M. Machata i Z. Trávníček. Dalton Transactions, 45:18622–18634, 2016.

[30] X.-H. Bu, M. Du, L. Zhang, D. Z. Liao, J. K. Tang, R. H. Zhang i M. Shionoyac. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 0:593–598, 2001.

[31] H. Sakiyama, K. Tone, M. Yamasaki i M. Mikuriya. Inorganica Chimica Acta, 365:183–189, 2011.

[32] R. Biswas, S. Giri, S. K. Saha i A. Ghosh. European Journal of Inorganic Chemistry, 2012:2916–2927, 2012.

[33] S. S. Massoud, M. Spell, C. C. Ledet, T. Junk, R. Herchel, R. C. Fischer, Z. Trávníček i F.

A. Mautner. Dalton Transactions, 44:2110–2121, 2015.

[34] V. Archana, Y. Imamura, H. Sakiyama i M. Hada. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 89:657–665, 2016.

[35] M. Mondal, S. Giri, P. M. Guhaa i A. Ghosh. Dalton Transactions, 46:697–708, 2017.

[36] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós i C. J. Gómez-García. Inorganic Chemistry, 38:55–63, 1999.

[37] A. Biswas, M. G. B. Drew, C. J. Gómez-García i A. Ghosh. Polyhedron, 121:80–87, 2017.

[38] C. J. Gomez-Garcia, J. J. Borras Almenar, E. Coronado i L. Ouahab. Inorganic Chemistry, 33:4016–4022, 1994.

[39] F. Torić, G. Pavlović, D. Pajić, K. Zadro i M. Cindrić. CrystEngComm, 47:4183–4190, 2018.

[40] S. Liu, S.Wang, F. Cao, H. Fu, D. Lia i J. Dou. RSC Advances, 2:1310–1313, 2012.

[41] M. A. C. Dendrinou Samara, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis i D. P. Kessissoglou. European Journal of Inorganic Chemistry, 19:3822–3827, 2004.

[42] P. King, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Ansona i A. K. Powell. Dalton Transactions, 0:2670–2676, 2004.

[43] Z. Serna, N. De la Pinta, M. K. Urtiaga, L. Lezama, G. Madariaga, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado i R. Cortés. Inorganic Chemistry, 49:11541–11549, 2010.

[44] S. Banerjee, M. Nandy, Soma Sen, S. Mandal, G. M. Rosair, A. M. Z. Slawin, C. J. Gómez García, J. M. Clemente-Juan, E. Zangrando, N. Guidoling i S. Mitra. Dalton Transactions, 40:1652–1661, 2011.

[45] K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Terzis, V. Tangoulis, T. C. Stamatatos i S. P. Perlepes. Australian Journal of Chemistry, 65:1608–1619, 2012.

[46] C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, R. Boča, M. Korabic, S. P. Perlepes J. Mrozinski i E. G. Bakalbassis. European Journal of Inorganic Chemistry, stranice 2236–2252, 2006.

[47] Chaboussant, G., R. Basler, H. U. Güdel, S. Ochsenbein, A. Parkin, S. Parsons, G. Rajaraman, A. Sieber, A. A. Smith, G. A. Timcod i R. E. P. Winpenny. Dalton Transactions, stranice 2758–2766, 2004.

[48] L. Jiang, D.-Y. Zhang, J. J. Suo, W. Gu, J. L. Tian, X. Liu i S. P. Yan. Dalton Transactions, 45:10233–10248, 2016.

[49] I. Mylonas-Margaritis, J. Mayans, P.S. Perlepe, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, K.I. Alexopoulou, A. Escuer i S.P. Perlepes. Current Inorganica Chemistry, 17:48–68, 2017.

[50] I. Nemec, R. Herchel, M. Machata i Z. Trávníček. New Journal of Chemistry, 41:11258–11267, 2017.

[51] T. Nakajima, K. Seto, A. Scheurer, B. Kure, T. Kajiwara, T. Tanase, M. Mikuriya i H. Sakiyama. European Journal of Inorganic Chemistry, stranice 5021–5033, 2014.

[52] P. S. Perlepe, A. A. Athanasopoulou, K. I. Alexopoulou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer, S. P. Perlepes i T. C. Stamatatos. Dalton Transactions, 43:16605–16609, 2014.

[53] K. I. Alexopoulou, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, A. Escuer i S. P. Perlepes. Inorganic Chemistry, 54:5615–5617, 2015.

[54] F. Torić, G. Pavlović, D. Pajić, T. Hrenar, K. Zadro i M. Cindrić. Inorganica Chimica Acta, 484:457–463, 2019.

[55] F., Torić. Magnetska svojstva kompleksa koordiniranih Schiffovim bazama - Diplomski rad. PMF, 2012.

[56] W. X. C. Oliveira, C. L. M. Pereira, C. B. Pinheiro, J. Cano, F. Lloret i M. Julve. Chemical Communications, 51:11806−11809, 2015.

[57] Y. Journaux, J. Sletten i O. Kahn. Inorganic Chemistry, 25:439–447, 1986.

[58] P. Chaudhuri, M. Winter, K. Wieghardt, S. Gehring, W. Haase, B. Nuber i J. Weiss. Inorganic Chemistry, 27:1564–1569, 1998.

[59] P. Chaudhuri, M. Winter, B. P. C. Della Védova, E. Bill, A. Trautwein, S. Gehring, P. Fleischhauer, B. Nuber i J. Weiss. Inorganic Chemistry, 30:2148–2157, 1991.

[60] H. Oshio, T. Kikuchi i T. Ito. Inorganic Chemistry, 35:4938–4941, 1996.

[61] R. Ruiz, M. Julve, J. Faus, F. Lloret, M. Carmen Muñoz, Y. Journaux i C. Bois. Inorganic Chemistry, 36:3434–3439, 1997.

[62] E. A. Buvaylo, V. N. Kokozay, O. Yu. Vassilyeva, B. W. Skelton, J. Jezierska, L. C. Bruneld i A. Ozarowski. Chemical Communications, 36:4976–4978, 2005.

[63] X. Wu, T. Huang, T. T. Lekich, R. D. Sommer i W. W. Weare. Inorganic Chemistry, 54:5322−5328, 2015.

[64] D. Žilić, L. Androš, Y. Krupskaya, V. Kataeva i B. Buchner. Applied Magnetic Resonance, 46:309–321, 2015.

[65] M. Jurić, L. Androš Dubraja, D. Pajić, F. Torić, A. Zorko, A. Ozarowski, V. Despoja, W. Lafargue-Dit-Hauret i X. Rocquefelte. Inorganic Chemistry, 56:6879–6889, 2017.

[66] M. Jurić, L. Androš Dubraja, J. Popović, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić i I. Lončarić. Dalton Transactions, 47:4183–4190, 2018.

[67] M. Hernandez-Molina, P. A. Lorenzo Luis i C. Ruiz-Perez. CrystEngComm, 3:60–63,

2001.

[68] P. Bhatt, M. D. Mukadam, S. S. Meena, S. K. Mishra, R. Mittal, P. U. Sastry, B. P. Mandal i S. M. Yusuf. Applied Physics Letters, 110:102901–102905, 2017.

[69] U. García-Couceiro, O. Castillo, J. Cepeda, M. Lanchas, A. Luque, S. Pérez-Yárez, P. Roman i D. Vallejo-Sánchez. Inorganic Chemistry, 49:11346–11361, 2010.

[70] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson i K. Michelsen. Inorganic Chemistry, 34:6255–6264, 1995.

[71] Y.-Z. Zhang, Z. M. Wang i S. Gao. Inorganic Chemistry, 45:5447–5454, 2006.

[72] P. Román, C. Guzmán Miralles, A. Luque, J. I. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve i S. Alvarez. Inorganic Chemistry, 35:3741–3751, 1996.

[73] J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer i E. Ruiz. Chemistry - A European Journal, 4:476–484, 1998.

[74] I. Muga, J. M. Gutiérrez Zorrilla, P. Vitoria, A. Luque, M. Insausti, P. Román i F. Lloret. European Journal of Inorganic Chemistry, 2000:2541–2547, 2000.

[75] H.-D. Bian, W. Gu, Q. Yu, S. P. Yan, D. Z. Liao, Z. H. Jiang i P. Cheng. Polyhedron, 24:2002–2008, 2005.

[76] L. Androš Dubraja, M. Jurić, F. Torić i D. Pajić. Dalton Transactions, 46:11748–11756, 2017.

[77] http://www.vectorsite.net/tpqm_11.html.

[78] J. P. Costes, G. Novitchi, L. Vandier i G. Pilet. Comptes Rendus Chimie, 15:849–855, 2012.

[79] J. Titiš, R. Boča. Inorganic Chemistry, 49:3971–3973, 2010.

[80] A. Packova, J. Miklovič, J. Titiš, M. Koman i R. Boča. Inorganic Chemistry Communications, 32:9–11, 2013.

[81] R. Herchel, I. Nemec, M. Machataa i Z. Trávníček. Dalton Transactions, 45:18622–18634, 2016.

[82] I. Oyarzabal, José Ruiz, A. J. Mota, A. Rodríguez-Diéguez, J. M. Seco i E. Colacio. Dalton Transactions, 44:6825–6838, 2015.

[83] M., Lines. Journal of Chemical Physics, 55:2977–2984, 1971.

[84] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus i A. Caneschi. Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 8:1175–1183, 1994.

[85] F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-Garcia i E. Prado. Inorganic Chimica Acta, 361:3432–3445, 2008.

[86] M. Julve, M.l Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles i O. Kahn. Inorganic Chemistry, 23:3808–3818, 1984.

[87] H. Oshio, U. Nagashima. Inorganic Chemistry, 31:3295–3301, 1992.

[88] Kralingen, C. G. Van, J. A. C. Van Ooijen i J. Reedijk. Transition Metal Chemistry, 3:90–98, 1978.

[89] T. R. Felthouse, E. J. Laskowski i D. N. Hendrickson. Inorganic Chemistry, 16:1077–1089, 1977.

[90] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, J. Jund i B. Raynaud. Inorganic Chimica Acta, 216:139–145, 1994.

[91] A. Bencini, A. Bianchi, P. Paoli, E. Garcia-Espana, M. Julve i V. Marcelino. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 216:2213–2217, 1990.

[92] J. Ribas, M. Monfort, C. Dıaz i X. Solans. Anales de Quimica International Edition, 84:186–193, 1988.

[93] A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcıa Espana, Y. Jeannin, M. Julve, V. Marcelino i M. Philoche-Levisalles. Inorganic Chemistry, 29:963–970, 1990.

[94] V. V. Zelentsov, L. M. Chanturiya i N. I. Pitskhalava. Koord. Khim., 4:764–771, 1978.

[95] L. P. Battaglia, A. Bianchi, A. Bonamartini Corradi, E. Garcıa-Espana, M. Micheloni i M. Julve. Inorganic Chemistry, 27:4174–4179, 1988.

[96] O. Castillo, A. Luque, P. Román, F. Lloret i M. Julve. Inorganic Chemistry, 40:5526–5535, 2001.

[97] U. García-Couceiro, O. Castillo, A. Luque, G. Beobide i P. Román. Inorganica Chimica Acta, 357:339–344, 2004.

[98] E. A. Mikhalyova, S. V. Kolotilov, O. Cador, M. Zeller, S. Trofimenko, L. Ouahab, A. W. Addison, V. V. Pavlishchuk i A. D. Hunterc. Dalton Transactions, 41:11319–11329, 2012.

Prilozi

Oktaedarsko okruženje od Ni kompleksnih spojeva kubanske strukture - duljine veza (Å)

	C3	C4	C5	C4C5	C1C4	C1C5	C2C4
Ni1—O11	1.961(2)	1.955(2)	1.956(2)	1.952(2)	1.946(4)	1.960(2)	1.972(4)
Ni1—O12	2.056(2)	2.047(1)	2.059(2)	2.059(2)	2.042(4)	2.052(2)	2.057(4)
Ni1—O13	2.105(2)	2.110(2)	2.151(3)	2.145(3)	2.110(5)	2.099(2)	2.085(3)
Ni1—N11	1.974(2)	1.977(2)	1.972(3)	1.971(3)	1.960(6)	1.970(2)	1.976(4)
Ni1—O32	2.236(2)	2.236(2)	2.045(2)	2.046(2)	2.213(4)	2.207(2)	2.220(2)
Ni1—O42	1.975(2)	2.047(2)	1.986(3)	2.135(3)	2.093(4)	2.068(2)	2.082(4)
Ni2—O12	1.975(2)	2.060(2)	2.188(2)	2.192(3)	2.093(4)	2.046(2)	2.082(4)
Ni2—O21	1.962(2)	1.970(2)	1.964(2)	1.962(2)	1.948(4)	1.960(2)	1.950(3)
Ni2—O22	2.066(2)	2.067(2)	2.059(2)	2.059(2)	2.039(4)	2.068(2)	2.051(2)
Ni2—O23	2.112(2)	2.074(2)	2.093(3)	2.093(3)	2.111(4)	2.124(2)	2.103(4)
Ni2—N21	1.975(2)	1.977(2)	1.973(3)	1.976(3)	2.093(4)	1.959(2)	1.978(3)
Ni2—O42	2.232(2)	2.227(2)	2.037(2)	2.033(2)	2.203(4)	2.207(2)	2.221(3)
Ni3—O12	2.236(2)	2.192(2)	1.986(3)	2.135(3)	2.216(4)	2.206(2)	2.227(3)
Ni3—O22	1.975(2)	2.078(2)	2.048(2)	2.051(2)	2.093(4)	2.062(2)	2.082(4)
Ni3—O31	1.975(2)	1.972(2)	1.962(3)	1.964(3)	1.963(4)	1.974(2)	1.955(4)
Ni3—O32	2.078(2)	2.069(1)	2.064(3)	2.062(3)	2.066(4)	2.065(2)	2.040(3)
Ni3—O33	2.096(2)	2.100(2)	2.121(2)	2.117(2)	2.110(4)	2.103(2)	2.114(3)
Ni3—N31	1.970(2)	1.984(2)	1.976(3)	1.978(3)	2.093(4)	1.974(2)	1.977(5)
Ni4—O22	2.221(2)	2.266(2)	1.986(3)	2.135(3)	2.205(4)	2.234(2)	2.205(3)
Ni4—O32	1.975(2)	2.046(2)	2.238(2)	2.243(2)	2.093(4)	2.061(2)	2.082(4)
Ni4—O41	1.955(2)	1.957(2)	1.955(3)	1.965(3)	1.947(4)	1.955(2)	1.955(3)
Ni4—O42	2.052(1)	2.057(2)	2.039(3)	2.036(3)	2.067(4)	2.054(2)	2.058(2)
Ni4—O43	2.099(2)	2.128(2)	2.130(2)	2.135(3)	2.093(4)	2.114(2)	2.082(4)
Ni4—N41	1.975(2)	1.980(2)	1.986(3)	1.979(3)	1.972(6)	1.975(2)	1.972(5)

Oktaedarsko okruženje od Ni kompleksnih spojeva kubanske strukture - kutovi (°)

Kut	**C3**	**C4**	**C5**	**C4C5**	**C1C4**	**C1C5**	**C2C4**
O11—Ni1—O12	169.91(8)	171.54(8)	169.24(9)	169.4(1)	171.3(2)	171.05(8)	171.4(1)
O11—Ni1—O13	100.57(8)	97.53(8)	102.8(1)	102.2(1)	97.3(2)	98.81(8)	98.7(1)
O11—Ni1—N11	94.16(9)	94.19(8)	93.9(1)	89.7(1)	88.0(2)	93.96(9)	89.6(1)
O11—Ni1—O32	93.44(7)	94.92(7)	97.95(9)	97.7(1)	94.1(2)	93.72(7)	96.4(1)
O11—Ni1—O42	90.35(8)	95.22(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	96.88(8)	89.6(1)
O12—Ni1—O13	89.22(7)	90.61(7)	87.59(9)	87.9(1)	91.1(2)	89.80(8)	89.3(1)
O12—Ni1—N11	82.87(8)	83.39(8)	82.7(1)	89.7(1)	88.0(2)	83.15(8)	89.6(1)

Tablica 7.3 – nastavak tablice

Kut	**C3**	**C4**	**C5**	**C4C5**	**C1C4**	**C1C5**	**C2C4**
O12—Ni1—O32	77.29(7)	77.33(7)	85.56(9)	86.0(1)	77.8(2)	78.17(7)	76.1(1)
O12—Ni1—O42	90.35(8)	87.01(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	85.92(7)	89.6(1)
O13—Ni1—N11	92.28(8)	90.53(8)	91.5(1)	89.7(1)	88.0(2)	92.61(9)	89.6(1)
O13—Ni1—O32	163.60(7)	165.51(7)	86.09(9)	86.4(1)	166.2(2)	164.65(8)	163.3(1)
O13—Ni1—O42	90.35(8)	90.23(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	87.18(8)	89.6(1)
N11—Ni1—O32	95.19(8)	95.93(8)	168.1(1)	168.1(1)	96.6(2)	95.36(8)	93.1(1)
N11—Ni1—O42	90.35(8)	170.38(8)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	169.07(9)	89.6(1)
O32—Ni1—O42	90.35(8)	81.27(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	82.52(7)	89.6(1)
O12—Ni2—O21	90.35(8)	97.34(7)	92.52(9)	92.6(1)	88.0(2)	96.45(8)	89.6(1)
O12—Ni2—O22	90.35(8)	86.08(7)	80.13(9)	80.17(9)	88.0(2)	86.85(7)	89.6(1)
O12—Ni2—O23	90.35(8)	88.07(8)	163.60(9)	164.0(1)	88.0(2)	87.19(8)	89.6(1)
O12—Ni2—N21	90.35(8)	168.67(8)	98.4(1)	89.7(1)	88.0(2)	169.13(9)	89.6(1)
O12—Ni2—O42	90.35(8)	82.11(7)	81.93(9)	82.01(9)	88.0(2)	82.53(7)	89.6(1)
O21—Ni2—O22	169.78(8)	172.38(8)	171.2(1)	171.3(1)	169.6(2)	168.92(8)	171.8(1)
O21—Ni2—O23	100.48(8)	96.14(8)	101.8(1)	101.2(1)	100.4(2)	100.90(8)	97.4(1)
O21—Ni2—N21	94.50(8)	93.54(9)	94.1(1)	89.7(1)	88.0(2)	94.34(9)	89.6(1)
O21—Ni2—O42	93.52(7)	97.12(7)	97.26(9)	97.4(1)	92.5(2)	91.84(7)	95.0(1)
O22—Ni2—O23	89.11(8)	90.76(8)	86.15(9)	86.6(1)	89.8(2)	89.80(8)	90.5(1)
O22—Ni2—N21	82.31(8)	82.75(8)	82.3(1)	89.7(1)	88.0(2)	82.79(9)	89.6(1)
O22—Ni2—O42	77.25(7)	76.54(7)	86.60(9)	86.6(1)	77.8(2)	78.06(7)	77.5(1)
O23—Ni2—N21	87.39(8)	93.91(9)	88.5(1)	89.7(1)	88.0(2)	89.49(9)	89.6(1)
O23—Ni2—O42	165.25(7)	164.39(7)	88.37(9)	88.3(1)	164.2(2)	164.45(7)	165.4(1)
N21—Ni2—O42	96.19(8)	93.44(8)	168.6(1)	168.7(1)	88.0(2)	98.45(8)	95.9(1)
O12—Ni3—O22	90.35(8)	82.52(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	82.94(7)	89.6(1)
O12—Ni3—O31	95.45(7)	92.94(7)	92.6(1)	89.7(1)	93.9(2)	92.55(8)	93.6(1)
O12—Ni3—O32	76.86(7)	77.92(7)	92.6(1)	89.7(1)	77.2(2)	77.92(7)	76.3(1)
O12—Ni3—O33	164.14(7)	169.08(7)	92.6(1)	89.7(1)	165.4(2)	163.91(8)	162.5(1)
O12—Ni3—N31	92.98(8)	97.23(8)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	97.01(8)	89.6(1)
O22—Ni3—O31	90.35(8)	97.22(8)	97.5(1)	97.5(1)	88.0(2)	97.23(8)	89.6(1)
O22—Ni3—O32	90.35(8)	86.77(7)	85.88(9)	85.7(1)	88.0(2)	86.75(7)	89.6(1)
O22—Ni3—O33	90.35(8)	91.45(8)	87.7(1)	87.8(1)	88.0(2)	86.78(8)	89.6(1)
O22—Ni3—N31	90.35(8)	168.45(8)	167.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	169.13(9)	89.6(1)
O31—Ni3—O32	170.92(8)	169.52(8)	168.4(1)	168.4(1)	170.0(2)	169.20(8)	169.1(1)
O31—Ni3—O33	98.79(8)	96.86(8)	102.3(1)	102.4(1)	98.4(2)	101.01(8)	101.0(1)
O31—Ni3—N31	93.39(8)	94.33(9)	94.3(1)	89.7(1)	88.0(2)	93.63(9)	89.6(1)
O32—Ni3—O33	89.48(7)	92.70(7)	88.90(9)	88.8(1)	91.0(2)	89.20(8)	89.6(1)
O32—Ni3—N31	82.34(8)	81.90(8)	81.8(1)	89.7(1)	88.0(2)	82.63(9)	89.6(1)
O33—Ni3—N31	93.12(9)	86.85(8)	93.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	90.78(9)	89.6(1)
O22—Ni4—O32	90.35(8)	82.51(7)	92.6(1)	89.7(1)	88.0(2)	82.48(7)	89.6(1)
O22—Ni4—O41	93.94(8)	89.7(1)	92.6(1)	95.2(2)	93.7(1)	92.92(7)	94.73(7)
O22—Ni4—O42	77.72(7)	89.7(1)	92.6(1)	77.2(2)	77.7(1)	75.88(7)	77.77(7)
O22—Ni4—O43	163.94(8)	89.7(1)	92.6(1)	163.0(2)	165.2(1)	162.99(7)	166.10(7)
O22—Ni4—N41	94.70(8)	89.7(1)	92.6(1)	88.0(2)	89.6(1)	95.79(8)	96.79(8)

Tablica 7.3 – nastavak tablice

Kut	**C3**	**C4**	**C5**	**C4C5**	**C1C4**	**C1C5**	**C2C4**
O32—Ni4—O41	95.44(8)	92.0(1)	91.95(9)	88.0(2)	89.6(1)	95.96(7)	90.35(8)
O32—Ni4—O42	86.58(7)	79.7(1)	79.65(9)	88.0(2)	89.6(1)	85.82(7)	90.35(8)
O32—Ni4—O43	87.92(8)	165.7(1)	164.8(1)	88.0(2)	89.6(1)	87.90(7)	90.35(8)
O32—Ni4—N41	169.62(9)	89.7(1)	96.0(1)	88.0(2)	89.6(1)	169.18(8)	90.35(8)
O41—Ni4—O42	171.12(8)	170.4(1)	170.1(1)	171.3(2)	170.2(1)	168.36(8)	171.88(7)
O41—Ni4—O43	99.77(8)	99.2(1)	100.0(1)	100.1(2)	99.5(1)	102.06(8)	96.57(8)
O41—Ni4—N41	94.71(9)	89.7(1)	94.0(1)	88.0(2)	89.6(1)	94.80(9)	94.62(8)
O42—Ni4—O43	88.93(8)	89.7(1)	89.2(1)	88.0(2)	89.6(1)	89.48(7)	91.30(8)
O42—Ni4—N41	83.06(8)	89.7(1)	81.8(1)	88.0(2)	89.6(1)	83.40(8)	83.32(8)
O43—Ni4—N41	92.47(9)	89.7(1)	92.6(1)	88.0(2)	89.6(1)	91.00(9)	90.35(8)

Udaljenosti između iona Ni (Å) u kompleksnim spojevima kubanske strukture

	C3	C4	C5	C4C5	C1C4	C1C5	C2C4
Ni1—Ni2	3.070	3.051	3.280	3.274	3.079	3.073	3.057
Ni1—Ni3	3.364	3.327	3.091	3.092	3.328	3.313	3.362
Ni1—Ni4	3.084	3.091	3.118	3.111	3.046	3.068	3.082
Ni2—Ni3	3.100	3.080	3.112	3.119	3.058	3.059	3.080
Ni2—Ni4	3.341	3.389	3.080	3.076	3.320	3.329	3.324
Ni3—Ni4	3.049	3.087	3.328	3.332	3.078	3.084	3.075

Vrijednosti kutova Ni-O-Ni (°) u kompleksnim spojevima kubanske strukture

Kut	**C3**	Kut	**C4**	Kut	**C5**	Kut	**C4C5**	Kut	**C1C4**	Kut	**C1C5**	Kut	**C2C4**
Ni1-O22-Ni2	96.31(7)	Ni1-O12-Ni2	95.94(7)	Ni1-O12-Ni2	101.07(9)	Ni1-O12-Ni2	100.66(10)	Ni1-O22-Ni2	97.68(18)	Ni1-O12-Ni2	97.14(8)	Ni1-O22-Ni2	96.01(12)
Ni1-O32-Ni2	91.00(7)	Ni1-O42-Ni2	90.99(7)	Ni1-O22-Ni2	99.66(9)	Ni1-O22-Ni2	99.71(10)	Ni1-O32-Ni2	92.27(16)	Ni1-O42-Ni2	91.83(7)	Ni1-O32-Ni2	91.02(11)
Ni1-O12-Ni3	103.19(7)	Ni1-O12-Ni3	103.38(7)	Ni1-O22-Ni3	92.42(8)	Ni1-O22-Ni3	92.60(10)	Ni1-O12-Ni3	102.74(16)	Ni1-O12-Ni3	102.13(7)	Ni1-O12-Ni3	103.33(13)
Ni1-O32-Ni3	102.46(7)	Ni1-O32-Ni3	101.16(7)	Ni1-O32-Ni3	97.57(9)	Ni1-O32-Ni3	97.62(11)	Ni1-O32-Ni3	102.03(16)	Ni1-O32-Ni3	101.66(7)	Ni1-O32-Ni3	104.13(13)
Ni2-O32-Ni3	96.93(7)	Ni2-O12-Ni3	92.78(7)	Ni2-O22-Ni3	98.51(9)	Ni2-O22-Ni3	98.75(10)	Ni2-O32-Ni3	95.85(15)	Ni2-O12-Ni3	91.95(7)	Ni2-O32-Ni3	97.33(12)
Ni2-O42-Ni3	92.64(7)	Ni2-O22-Ni3	95.98(7)	Ni2-O42-Ni3	92.20(8)	Ni2-O42-Ni3	92.31(9)	Ni2-O42-Ni3	92.02(15)	Ni2-O22-Ni3	95.59(8)	Ni2-O42-Ni3	92.01(11)
Ni1-O12-Ni4	97.58(7)	Ni1-O32-Ni4	92.31(6)	Ni1-O12-Ni4	98.34(9)	Ni1-O12-Ni4	98.03(10)	Ni1-O12-Ni4	96.21(16)	Ni1-O32-Ni4	91.85(7)	Ni1-O12-Ni4	97.13(12)
Ni1-O22-Ni4	92.25(6)	Ni1-O42-Ni4	97.76(7)	Ni1-O32-Ni4	93.31(9)	Ni1-O32-Ni4	92.86(10)	Ni1-O22-Ni4	91.32(15)	Ni1-O42-Ni4	96.19(8)	Ni1-O22-Ni4	92.38(11)
Ni2-O22-Ni4	102.35(7)	Ni2-O22-Ni4	102.81(7)	Ni2-O12-Ni4	92.81(8)	Ni2-O12-Ni4	92.56(9)	Ni2-O22-Ni4	102.84(18)	Ni2-O22-Ni4	101.32(7)	Ni2-O22-Ni4	102.66(11)
Ni2-O42-Ni4	102.42(7)	Ni2-O42-Ni4	104.50(7)	Ni2-O42-Ni4	98.14(9)	Ni2-O42-Ni4	98.21(10)	Ni2-O42-Ni4	102.02(17)	Ni2-O42-Ni4	102.72(7)	Ni2-O42-Ni4	101.91(11)
Ni3-O12-Ni4	90.76(6)	Ni3-O22-Ni4	90.49(6)	Ni3-O32-Ni4	101.27(9)	Ni3-O32-Ni4	101.32(10)	Ni3-O12-Ni4	92.23(14)	Ni3-O22-Ni4	91.68(7)	Ni3-O12-Ni4	91.72(12)
Ni3-O42-Ni4	95.98(7)	Ni3-O32-Ni4	97.23(7)	Ni3-O42-Ni4	100.79(9)	Ni3-O42-Ni4	100.75(10)	Ni3-O42-Ni4	96.93(15)	Ni3-O32-Ni4	96.75(8)	Ni3-O42-Ni4	96.70(13)

Vrijednosti kutova između ravnina O-Ni-O (°) u kompleksnim spojevima kubanske strukture

Kut	**C3**	Kut	**C4**	Kut	**C5**	Kut	**C4C5**	Kut	**C1C4**	Kut	**C1C5**	Kut	**C2C4**
Ni1.O22.O32.Ni2	161.27	Ni1.O12.O42.Ni2	159.58	Ni1.O12.O22.Ni2	179.43	Ni1.O12.O22.Ni2	179.52	Ni1.O22.O32.Ni2	164.28	Ni1.O12.O42.Ni2	163.58	Ni1.O22.O32.Ni2	160.44
Ni1.O12.O32.Ni3	175.68	Ni1.O12.O32.Ni3	175.67	Ni1.O22.O32.Ni3	164.21	Ni1.O22.O32.Ni3	164.32	Ni1.O12.O32.Ni3	176.02	Ni1.O12.O32.Ni3	176.84	Ni1.O12.O32.Ni3	175.83
Ni1.O12.O22.Ni4	164.14	Ni1.O32.O42.Ni4	162.94	Ni1.O12.O32.Ni4	165.36	Ni1.O12.O32.Ni4	165.61	Ni1.O12.O22.Ni4	161.27	Ni1.O32.O42.Ni4	162.65	Ni1.O12.O22.Ni4	163.01
Ni2.O32.O42.Ni3	163.84	Ni2.O12.O22.Ni3	163.34	Ni2.O22.O42.Ni3	166.23	Ni2.O22.O42.Ni3	166.02	Ni2.O32.O42.Ni3	162.31	Ni2.O12.O22.Ni3	163.24	Ni2.O32.O42.Ni3	162.87
Ni2.O22.O42.Ni4	175.62	Ni2.O22.O42.Ni4	175.06	Ni2.O12.O42.Ni4	165.43	Ni2.O12.O42.Ni4	165.72	Ni2.O22.O42.Ni4	176.56	Ni2.O22.O42.Ni4	175.86	Ni2.O22.O42.Ni4	175.49
Ni3.O12.O42.Ni4	160.69	Ni3.O22.O32.Ni4	162.20	Ni3.O32.O42.Ni4	178.74	Ni3.O32.O42.Ni4	178.68	Ni3.O12.O42.Ni4	163.5	Ni3.O22.O32.Ni4	164.31	Ni3.O12.O42.Ni4	161.81

Vrijednosti kutova između ravnine O-Ni-O i vektora Ni..Ni (°) u kompleksnim spojevima kubanske strukture

Kut	**C3**	Kut	**C4**	Kut	**C5**	Kut	**C4C5**	Kut	**C1C4**	Kut	**C1C5**	Kut	**C2C4**
Ni1.O22.Ni2.O32	9.67	Ni1.O12.Ni2.O42	9.77	Ni1.O12.Ni2.O22	0.28	Ni1.O12.Ni2.O22	0.24	Ni1.O22.Ni2.O32	8.13	Ni1.O12.Ni2.O42	7.97	Ni1.O22.Ni2.O32	10.12
Ni1.O12.Ni3.O32	2.13	Ni1.O12.Ni3.O32	2.16	Ni1.O22.Ni3.O32	8.15	Ni1.O22.Ni3.O32	8.08	Ni1.O12.Ni3.O32	1.96	Ni1.O12.Ni3.O32	1.57	Ni1.O12.Ni3.O32	2.08
Ni1.O12.Ni4.O22	7.66	Ni1.O32.Ni4.O42	8.84	Ni1.O12.Ni4.O32	7.01	Ni1.O12.Ni4.O32	6.88	Ni1.O12.Ni4.O22	9.02	Ni1.O32.Ni4.O42	8.96	Ni1.O12.Ni4.O22	8.23
Ni2.O22.Ni1.O32	9.03	Ni2.O12.Ni1.O42	10.62	Ni2.O12.Ni1.O22	0.28	Ni2.O12.Ni1.O22	0.23	Ni2.O22.Ni1.O32	7.56	Ni2.O12.Ni1.O42	8.43	Ni2.O22.Ni1.O32	9.41
Ni2.O32.Ni3.O42	8.35	Ni2.O12.Ni3.O22	8.06	Ni2.O22.Ni3.O42	6.54	Ni2.O22.Ni3.O42	6.62	Ni2.O32.Ni3.O42	9.11	Ni2.O12.Ni3.O22	8.09	Ni2.O32.Ni3.O42	8.89
Ni2.O22.Ni4.O42	2.19	Ni2.O22.Ni4.O42	2.44	Ni2.O12.Ni4.O42	7.46	Ni2.O12.Ni4.O42	7.32	Ni2.O22.Ni4.O42	1.70	Ni2.O22.Ni4.O42	2.05	Ni2.O22.Ni4.O42	2.24
Ni3.O12.Ni1.O32	2.15	Ni3.O12.Ni1.O32	2.15	Ni3.O22.Ni1.O32	7.61	Ni3.O22.Ni1.O32	7.57	Ni3.O12.Ni1.O32	1.99	Ni3.O12.Ni1.O32	1.57	Ni3.O12.Ni1.O32	2.07
Ni3.O32.Ni2.O42	7.78	Ni3.O12.Ni2.O22	8.57	Ni3.O22.Ni2.O42	7.19	Ni3.O22.Ni2.O42	7.33	Ni3.O32.Ni2.O42	8.55	Ni3.O12.Ni2.O22	8.65	Ni3.O32.Ni2.O42	8.22
Ni3.O12.Ni4.O42	10.03	Ni3.O22.Ni4.O32	8.58	Ni3.O32.Ni4.O42	0.63	Ni3.O32.Ni4.O42	0.66	Ni3.O12.Ni4.O42	8.49	Ni3.O22.Ni4.O32	7.55	Ni3.O12.Ni4.O42	9.42
Ni4.O12.Ni1.O22	8.18	Ni4.O32.Ni1.O42	8.20	Ni4.O12.Ni1.O32	7.61	Ni4.O12.Ni1.O32	7.48	Ni4.O12.Ni1.O22	9.68	Ni4.O32.Ni1.O42	8.36	Ni4.O12.Ni1.O22	8.73
Ni4.O22.Ni2.O42	2.17	Ni4.O22.Ni2.O42	2.46	Ni4.O12.Ni2.O42	7.08	Ni4.O12.Ni2.O42	6.94	Ni4.O22.Ni2.O42	1.72	Ni4.O22.Ni2.O42	2.06	Ni4.O22.Ni2.O42	2.24
Ni4.O12.Ni3.O42	9.24	Ni4.O22.Ni3.O32	9.19	Ni4.O32.Ni3.O42	0.61	Ni4.O32.Ni3.O42	0.64	Ni4.O12.Ni3.O42	7.99	Ni4.O22.Ni3.O32	8.11	Ni4.O12.Ni3.O42	8.74

Životopis

Filip Torić rođen je u Šibeniku 17.05.1987. godine. Osnovnu školu Petra Krešimira IV i gimnaziju Antuna Vrančića završio je u Šibeniku. 2006. upisao je studij matematike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu (PMF) Sveučilišta u Zagrebu koji je završio 2011. godine. 2008. godine upisao je integrirani preddiplomski i diplomski istraživački studij fizike na PMF-u u Zagrebu koji je završio 2012. godine. Nakon završenog studija fizike radio je kao naslovni asistent na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu do lipnja 2013. godine, a potom kao asistent na Zavodu za eksperimentalnu fiziku gdje je i trenutno zaposlen.

Na Fizičkom odsjeku PMF-a u Zagrebu držao je nastavu iz kolegija: Početni fizički praktikum 1 i 2, Fizika 1 (nastava fizike za studente fizike 1. godine PBF-a), Praktikum fizike za kemičare (nastava fizike za istraživački studij kemije na Kemijskom odsjeku PMF-a u Zagrebu), Osnove fizike 1 i 2, Opća fizika 3 i 4, Fizika materijala.

Područje njegova znanstvenog rada je eksperimentalna fizika čvrstog stanja, posebice magnetske pojave i magnetska svojstva materijala. Dosad je objavio 6 znanstvenih radova u Current Contents (CC) časopisima i sudjelovao na 6 znanstvenih konferencija. Kao suradnik sudjelovao je na dva znanstveno-istraživačka projekta: Nanomagneti (2012.-2013., voditelj: prof. dr.sc. Krešo Zadro) i Multiferoični i magnetoelektrični sustavi (2014.-, voditelj: prof. dr.sc. Damir Pajić).). Dosad je recenzirao 3 znanstvena radu u časopisima CrystEngComm i Physical Chemistry Chemical Physics.

Od 2014. do 2018. godine bio je suvoditelj hrvatske ekipe na Međunarodnoj fizičkoj olimpijadi (IPhO), a tijekom 2016. i 2017. i suvoditelj hrvatske ekipe na Prirodoslovnoj olimpijadi Europske Unije (EUSO) i Međunarodnoj prirodoslovnoj olimpijadi mladih (IYSO).

Član je Hrvatskog fizikalnog društva.

Objavljeni radovi:

1. M. Jurić, L. Androš Dubraja, D. Pajić, F. Torić, A. Zorko, A. Ozarowski, V. Despoja, W. Lafargue-Dit-Hauret, X. Rocquefelte: Experimental and Theoretical Investigation of the Anti-Ferromagnetic Coupling of Cr^{III} Ions through Diamagnetic $-O-Nb^{V}-O-$ Bridges. *Inorganic Chemistry*, 56:6879−6889, 2017.

2. L. Androš Dubraja, M. Jurić, F. Torić, Damir Pajić: The influence of metal centres on the exchange interaction in heterometallic complexes with oxalate-bridged cations, *Dalton Transactions*, 46:11748-11756, 2017.

3. M. Jurić, L. Androš Dubraja, J. Popović, K. Molčanov, F. Torić, D. Pajić, Ivor Lončarić: From a square core to square opening: structural diversity and magnetic properties of the oxobridged $[Cr^{III}Nb^{V}]$ complexes, *Dalton Transactions*, 47:4183-4190, 2018.

4. F. Torić, G. Pavlović, D. Pajić, M. Cindrić, K. Zadro: Tetranuclear Ni_4 cubane complexes with high χT maxima: magneto-structural analysis, *CrystEngComm*, 20: 3917-3927, 2018.

5. A. Radojković, D. Luković Golić, J. Ćirković, Z. Marinković Stanojević, D. Pajić, F. Torić, A. Dapčević, P. Vulić, Z. Branković, G. Branković: Tuning of $BiFeO_3$ multiferroic properties by light doping with Nb. *Ceramics International*, 44: 16739-16744, 2018.

6. F. Torić, G. Pavlović, D. Pajić, T. Hrenar, K. Zadro, M. Cindrić: The rare examples of antiferromagnetically interacting Ni(II) ions in dicubane complexes: solvothermal synthesis and magnetostructural study, *Inorganica Chimica Acta*, 484: 457-463, 2019.